Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

176. BAND, 5. HEFT

MIT 23 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 8. SEPTEMBER 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 176 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen Seite

Arendt, I., und E. Asmus, Beitrag zur Frage der qualitativen und quantitativen Bestimmung einiger Pyridinderivate mit Hilfe der IR-Absorptionsspektroskopie. Mit 17 Textabbildungen 321

Rao, V. Panduranga, P. V. Krishna Rao and G. Gopala Rao, Titration of Cerium(IV) Sulphate with Sodium Oxalate at the Room Temperature using Ferroin as Internal Indicator 333

Blasius, E., und K. Riebartsch, Kontrolle des qualitativen Trennungsganges mit Hilfe von Radionukliden. I. Das Verhalten des Thalliums 336

Neu, R., Der Nachweis von Bor in organischer Bindung 343

Sommer, G., Zur Bestimmung der Huminsäuren in Badetorfen. Mit 3 Textabbildungen 347

Shukla, B. K., and D. J. Mehta, Adaptation of the Bitartrate Method for the Estimation of Potassium in Sea Bittern 355

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Lehrgebiet Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Beitrag zur Frage der qualitativen und quantitativen Bestimmung einiger Pyridinderivate mit Hilfe der IR-Absorptionsspektroskopie

Von
ILSE ARENDT und ERIK ASMUS

Mit 17 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1960)

Verschiedene Pyridinderivate spielen heute unter anderem bei der Arzneimittelsynthese eine wichtige Rolle. Daher ist eine Reinheitsprüfung bei diesen Substanzen sehr wesentlich. Von besonderem Interesse ist die Nebeneinanderbestimmung von Isomeren.

Während ASMUS, GARSCHAGEN u. KURANDT[1–3] einerseits, NIELSCH u. GIEFER[8–11] andererseits Bestimmungsverfahren für Pyridin und seine Derivate über die Messung der Extinktion bestimmter Farbstoffe im sichtbaren Spektralbereich angegeben haben, hat es auch nicht an Bemühungen gefehlt, die Infrarot-Absorptionsspektroskopie zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Pyridinderivaten heranzuziehen.

So haben z.B. BOHON, ISAAC, HOFTIEZER u. ZELLNER[4], PODALL[13], COOK u. CHURCH[5], COULSON u. HALES[6], DENSHAM, LANGSTON u. GOUGH[7] die verschiedensten Alkylpyridine teils in reiner Lösung, teils in binären Gemischen, in Einzelfällen auch im Gemisch mit mehreren Begleitern (z.B. in der β-Picolinfraktion) sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt.

Auch wir haben erneut die Möglichkeit der Bestimmung von Alkylpyridinen überprüft* und fanden unter anderem, daß bei Anwendung eines Kompensationsverfahrens weniger als 0,01% β-Picolin in γ-Picolin erfaßt werden können, während BOHON u. Mitarb. als Nachweisgrenze (allerdings ohne Kompensation) 0,05% angeben.

Da man in der Literatur keine Daten über die IR-Absorptionsspektren der Cyanpyridine, der Pyridinaldoxime und der Pyridyl-oxymethansulfosäuren findet und daher auch keine Aussagen über die Möglichkeit von qualitativen und quantitativen Bestimmungen machen kann, haben wir uns die Aufgabe gestellt, diese Verbindungen auf ihr Verhalten im IR-Bereich hin zu untersuchen.

* Dissertation ARENDT, T. U. Berlin.

Meßergebnisse

Die Untersuchungen an den oben genannten Pyridinderivaten wurden mit dem registrierenden Doppelstrahl-Infrarot-Spektrographen der Firma Perkin-Elmer, Modell 21, durchgeführt. Die vor den Messungen durchgeführte Überprüfung des Gerätes ergab Werte, wie sie von der Herstellerfirma garantiert werden. So war z. B. im Bereich $\lambda = 2-15\,\mu$ die Schwankung der 100%-Durchlässigkeitslinie geringer als 1%, die Schwankungsbreite der Wellenlängenaufzeichnung geringer als 0,02 μ, die Reproduzierbarkeit der Wellenlängenaufzeichnung besser als 0,02 μ; die Durchlässigkeitswerte schwankten um nicht mehr als $\pm$ 0,5%, der Störpegel war kleiner als 1%.

Die untersuchten Substanzen waren von der Firma Dr. F. Raschig, Ludwigshafen/Rhein bezogen. Sie wurden durch Umkristallisieren bzw. Sublimation gereinigt und hatten die in Tab. 1 angegebenen Schmelzpunkte.

Tabelle 1. *Reinigungsmethoden und Schmelzpunkte der untersuchten Substanzen*

Substanz	Reinigungsmethode	Schmelzpunkt °C
2-Cyanpyridin	Umkristallisieren aus Petroläther	28,5
3-Cyanpyridin		50,8
4-Cyanpyridin		79
6-Methyl-2-cyanpyridin		72
2,6-Dicyanpyridin	Umkrist. aus Methanol	124
Pyridin-2-aldoxim	Umkristallisieren aus Wasser bzw. Methylenchlorid und Schmelzen	112
Pyridin-3-aldoxim		149
Pyridin-4-aldoxim		131
2-Pyridyl-oxymethansulfosäure	Sublimation	
3-Pyridyl-oxymethansulfosäure		
4-Pyridyl-oxymethansulfosäure		

Zum Zwecke der Aufnahme der IR-Absorptionsspektren wurden sämtliche gereinigten Substanzen in Kaliumbromid eingebettet. Soweit die Stoffe in Dioxan (alle aufgeführten Präparate mit Ausnahme der Pyridyl-oxymethansulfosäuren) oder Schwefelkohlenstoff (die aufgeführten Cyanpyridine mit Ausnahme von 2,6-Dicyanpyridin) löslich waren, wurden die Einzelspektren auch von entsprechend angesetzten Lösungen aufgenommen.

Die Abb. 1—11 zeigen den Verlauf der Absorptionskurven der untersuchten Substanzen in Kaliumbromid.

Das Lösungs- bzw. Einbettungsmittel war nicht ohne Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden. Tab. 2 gibt als Beispiel die Lage einiger ausgewählter Banden im Bereich der γ-CH-Schwingungen wieder.

Die in Tab. 2 angegebenen Banden eignen sich zum qualitativen Nachweis der Substanzen im binären und ternären Gemisch. 54 solcher Systeme sind von uns untersucht worden. Auch ohne eine ausführliche Aufzählung der verschiedenen Nachweismöglichkeiten läßt sich der

Tab. 2 entnehmen, daß man z. B. 4-Cyanpyridin in 3-Cyanpyridin durch die starke Bande bei 12,08 μ nachweisen kann, daß der Nachweis der-

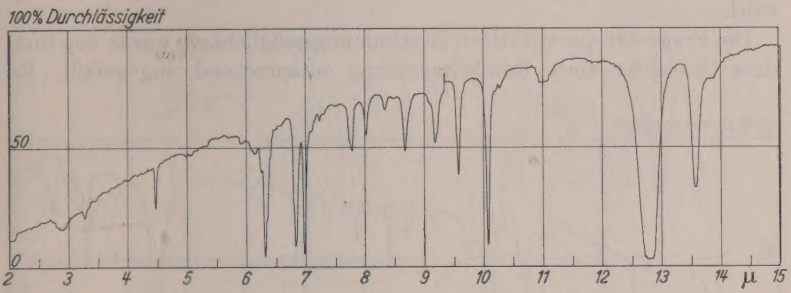

Abb. 1. IR-Absorptionsspektrum des 2-Cyanpyridins

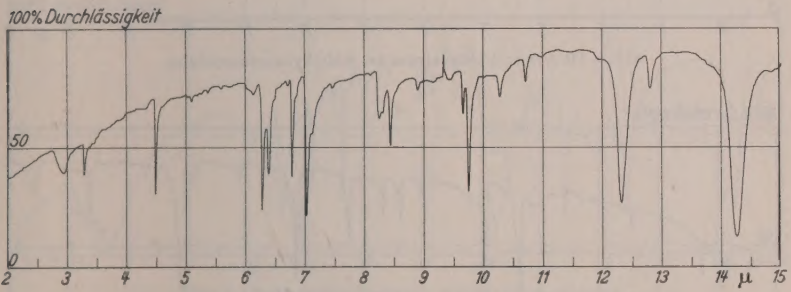

Abb. 2. IR-Absorptionsspektrum des 3-Cyanpyridins

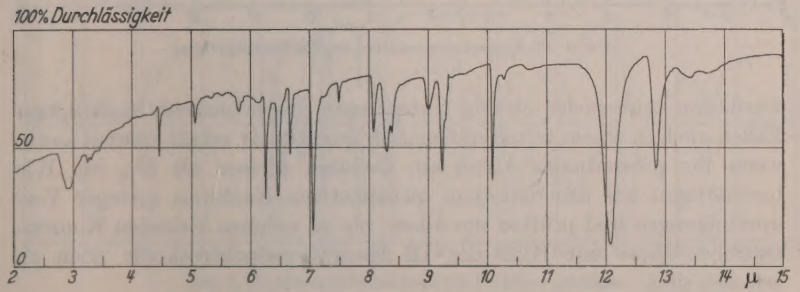

Abb. 3. IR-Absorptionsspektrum des 4-Cyanpyridins

selben Substanz jedoch in 2,6-Dicyanpyridin nur über die mittelstarke Bande bei 12,85 μ möglich ist. In gleicher Weise findet man, daß 6-Methyl-2-cyanpyridin in 4-Cyanpyridin durch die starke Bande bei

12,50 μ, in einem Gemisch aus 3- und 4-Cyanpyridin jedoch nur durch die mittelstarke Bande bei 13,69 μ nachgewiesen werden kann, weil im letzteren Falle die mittelstarke Bande des 3-Cyanpyridins bei 12,35 μ stört.

Die Frage der quantitativen Bestimmungsmöglichkeit wurde von uns, dem Charakter einer Reinheitsprüfung entsprechend, eng gefaßt. Es

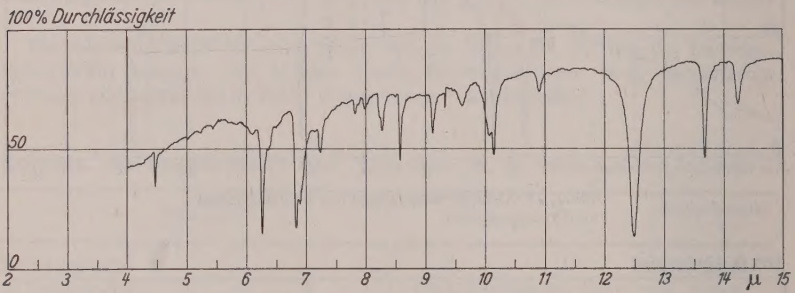

Abb. 4. IR-Absorptionsspektrum des 6-Methyl-2-cyanpyridins

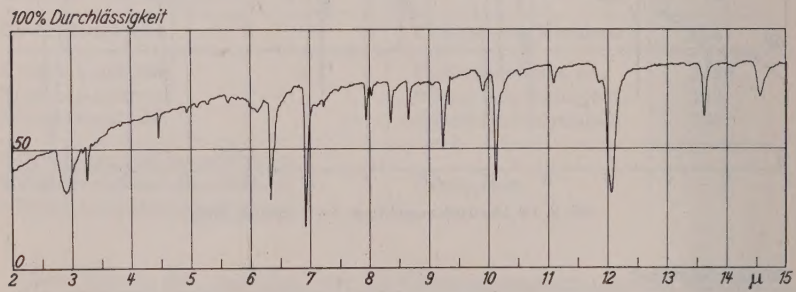

Abb. 5. IR-Absorptionsspektrum des 2,6-Dicyanpyridins

wurde nur untersucht, ob eine Substanz in einem binären, in einzelnen Fällen auch in einem ternären Gemisch quantitativ erfaßt werden kann, wenn ihr prozentualer Anteil am Gemisch kleiner als 5% ist. Wir beschäftigen uns also mit dem quantitativen Nachweis geringer Verunreinigungen und prüften vor allem, bis zu welchen kleinsten Konzentrationen diese mit Hilfe der IR-Absorptionsspektroskopie noch zu erfassen sind.

Zu diesem Zwecke wurden aus den reinen Komponenten entsprechende binäre oder ternäre Gemische hergestellt, die als Lösungen in Dioxan oder Schwefelkohlenstoff untersucht wurden. Der Gewichtsanteil der Pyridinderivate betrug insgesamt 10%, das Lösungsmittel machte 90% aus.

Obgleich der nachzuweisende (verunreinigende) Bestandteil nur wenige Prozente der Hauptsubstanz ausmachte, übte diese im Gegensatz

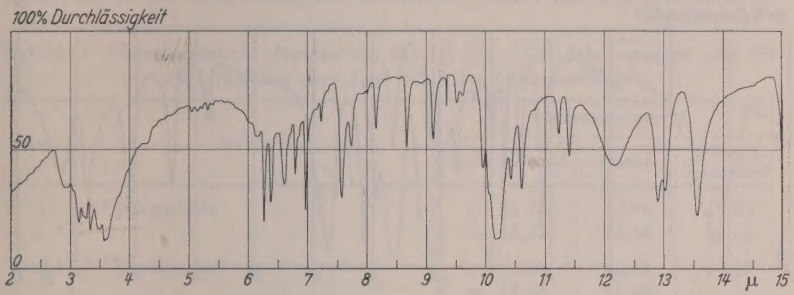

Abb. 6. IR-Absorptionsspektrum des Pyridin-2-aldoxims

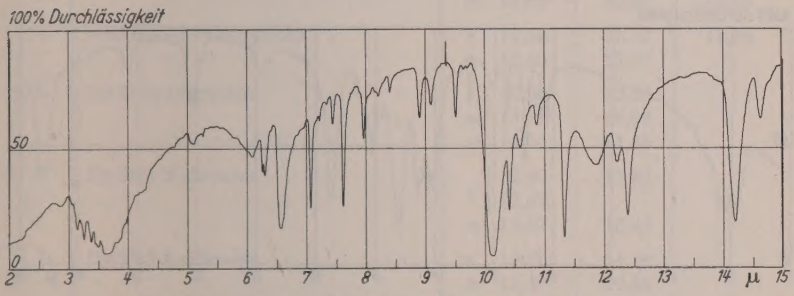

Abb. 7. IR-Absorptionsspektrum des Pyridin-3-aldoxims

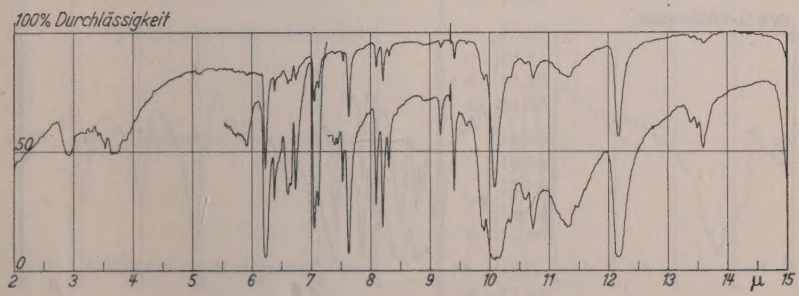

Abb. 8. IR-Absorptionsspektrum des Pyridin-4-aldoxims

zum Lösungsmittel kaum einen Einfluß auf die Lage der charakteristischen Bande der gesuchten Komponente aus. Nur in einigen wenigen Fällen ergab sich eine geringe, außerhalb der Fehlergrenze liegende Bandenverschiebung.

Die Aufnahme der Eichkurve geschah stets in gleicher Weise. Sie möge am Beispiel der Bestimmung von 4-Cyanpyridin erläutert werden.

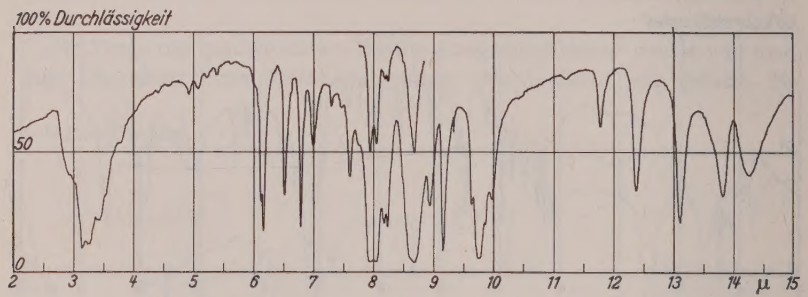

Abb. 9. IR-Absorptionsspektrum der 2-Pyridyl-oxymethan-sulfosäure

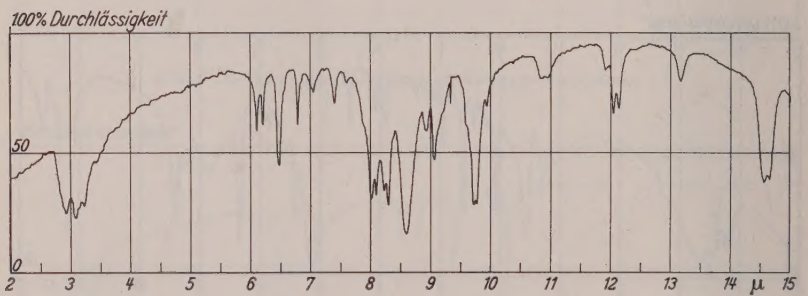

Abb. 10. IR-Absorptionsspektrum der 3-Pyridyl-oxymethan-sulfosäure

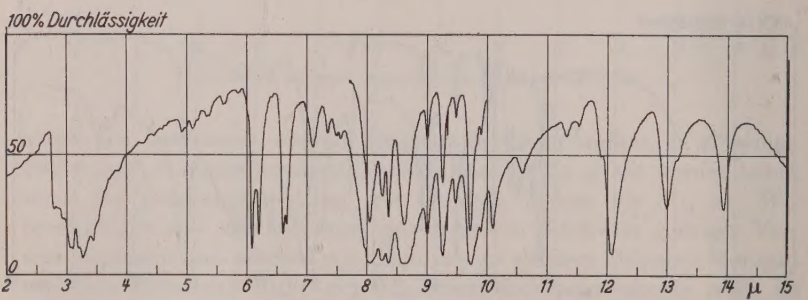

Abb. 11. IR-Absorptionsspektrum der 4-Pyridyl-oxymethan-sulfosäure

In Schwefelkohlenstoff wurden Lösungen verschiedener Gemische aus wenig 4- und viel 2-Cyanpyridin hergestellt und in einer Küvette bestimmter Schichtdicke ($d = 0{,}0512$ cm) in den Spektrographen gebracht. In der Regel wurde versucht, ohne Kompensation auszukommen. Unter

Einstellung eines bestimmten Spaltprogramms (im gewählten Beispiel Programm 927) wurde auf demselben Registrierstreifen das Absorptionsspektrum in der Umgebung der gewählten Bande (im Beispiel 12,26 μ)

Tabelle 2. *Charakteristische Banden im Bereich der γ-CH-Schwingungen und die Beeinflussung ihrer Lage durch das Lösungsmittel*

Nr.	Substanz	Bandenmaximum in		
		Kaliumbromid	Dioxan	Schwefelkohlenstoff
1	2-Cyanpyridin	*s* 12,76 *m* 13,57	12,76 13,54	12,90 13,62
2	3-Cyanpyridin	*s* 14,30 *m* 12,35	14,23 12,33	14,32
3	4-Cyanpyridin	*s* 12,08 *m* 12,85	12,15 12,92	12,26 12,97
4	6-Methyl-2-cyanpyridin	*s* 12,50 *m* 13,69	12,52 13,67	12,64
5	2,6-Dicyanpyridin	*s* 12,06 *m* 13,62 *w* 14,55	12,24 13,69 14,56	
6	Pyridin-2-aldoxim	*s* 12,90; 13,03 *m* 13,57	12,84 13,45	
7	Pyridin-3-aldoxim	*s* 14,20 *m* 12,40	14,12 12,38	
8	Pyridin-4-aldoxim	*s* 12,17 *m* 13,58	12,21	
9	2-Pyridyl-oxymethansulfosäure	*s* 12,37 *s* 13,11 *m* 13,82 *m* 14,26		
10	3-Pyridyl-oxymethansulfosäure	*s* 14,55; 14,65 *m* 12,04; 12,14 *w* 13,16		
11	4-Pyridyl-oxymethansulfosäure	*s* 12,08 *m* 12,98 *m* 13,93		

für die reine Grundsubstanz und die Mischungen mit abgestuftem Gehalt an verunreinigender Substanz aufgenommen (Abb. 12). Desgleichen wurde zur Eliminierung von Streulichteinfluß unter Vorschaltung einer Glasplatte von 2 mm Schichtdicke die Linie 100%iger Absorption in

dasselbe Diagramm geschrieben. Die Auswertung geschah in der üblichen Weise: aus den Strecken I_0 und I (siehe Abb. 12) wurde $E = \lg (I_0/I)$ ausgerechnet und in einem Koordinatensystem der Modul $m = E/d$ gegen den Prozentgehalt p der verunreinigenden Komponente aufgetragen. Abb. 13 zeigt 2 solche Eichkurven. Die obere Gerade $p = 0{,}535$ m gilt für die Bestimmung von 4-Cyanpyridin in 2-Cyanpyridin (o) bzw. von 4-Cyanpyridin neben 3-Cyanpyridin in 2-Cyanpyridin (•). Der Einfluß der Begleitkomponente ist anscheinend so gering, daß man für beide Fälle dieselbe Eichgerade verwenden kann. Die Tab. 3 gibt einen Überblick über die gemessenen Werte und die Fehlerbreite der Bestimmungsmethode.

Die untere Gerade in Abb. 13 mit der Gleichung $p = 0{,}705$ m gilt für die Bestimmung von 4-Cyanpyridin

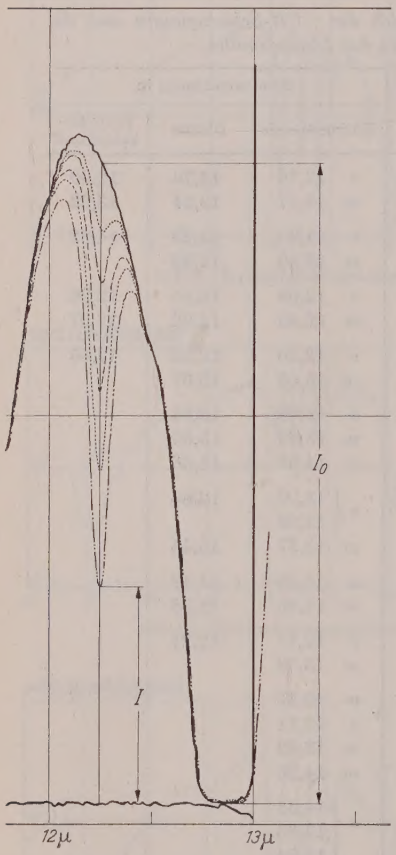

Abb. 12

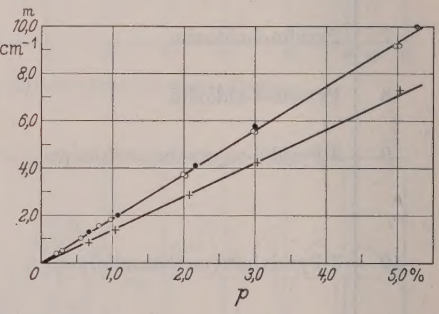

Abb. 13

Abb. 12. Bestimmung von 4-Cyanpyridin in 2-Cyanpyridin

Abb. 13. Eichkurve für die Bestimmung von 4-Cyanpyridin in 2-Cyanpyridin (o), in 2-Cyanpyridin in Gegenwart von 3-Cyanpyridin (•) und in 6-Methyl-2-cyanpyridin (+)

in 6-Methyl-2-cyanpyridin. Der Einfluß der Hauptkomponente auf die Steigung der Eichgeraden macht sich hier stark bemerkbar.

Hingegen gibt es auch Fälle, bei denen der Wechsel der Hauptkomponente in der Eichkurve nicht in Erscheinung tritt. Wie Abb. 14 zeigt, gilt für die Bestimmung von 3-Cyanpyridin sowohl in 2- als auch in 4-Cyanpyridin dieselbe Eichgerade.

Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz wurden in den untersuchten Konzentrationsbereichen in der Regel nicht beobachtet. In

Tabelle 3. *Eichtabelle für die Bestimmung von 4-Cyanpyridin in 2-Cyanpyridin*

Prozente 4-Cyanpyridin im Gemisch eingewogen		lg (I_0/I)	m cm^{-1}	Prozente 4-Cyanpyridin im Gemisch, berechnet nach $p = 0{,}535$ m	Fehler	
					absolut %	in Prozenten des Meßwertes
	0,56	$0{,}052_5$	1,03	0,55	−0,01	−1,8
	0,98	$0{,}091_5$	1,79	0,96	−0,02	−2,0
	1,98	0,192	3,75	2,00	+0,02	+1,0
	2,96	0,285	5,57	2,98	+0,02	+0,7
	5,04	0,470	9,18	4,91	−0,13	−2,6
Reproduzierbarkeitsprüfung nach mehreren Monaten	0,20	$0{,}020_1$	0,39	0,21	+0,01	+5,0
	0,30	$0{,}026_0$	0,51	0,28	−0,02	−6,7
	0,80	$0{,}079_5$	1,55	0,83	+0,03	+3,7
	2,02	0,189	3,69	1,97	−0,05	−2,5
	3,00	0,284	5,55	2,97	−0,03	−1,0
	4,98	0,471	9,20	4,93	−0,05	−1,0
In Gegenwart von 3-Cyanpyridin	0,68	0,065	1,27	0,68	±0	±0
	1,07	0,101	1,97	1,05	−0,02	−2,0
	2,16	0,211	4,12	2,20	+0,04	+1,9
	2,99	0,297	5,80	3,10	+0,11	+3,7
	5,28	0,514	10,04	5,37	+0,09	+1,7

gewissen Fällen mußte wegen ungünstiger Lage der Banden mit Kompensation gearbeitet werden. Ein solches Beispiel zeigen die Abb. 15 und 16, die die ohne und mit Kompensation aufgenommenen Absorptionskurven zur Bestimmung von 2-Cyanpyridin in 3-Cyanpyridin und die Eichgerade (mit Kompensation) zeigen.

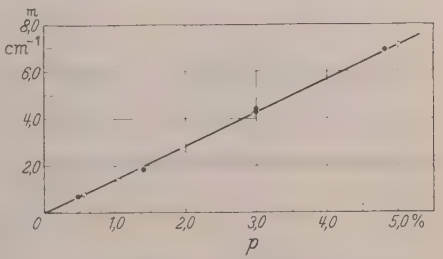

Abb. 14. Eichkurve für die Bestimmung von 3-Cyanpyridin in 2- (○) und in 4-Cyanpyridin (●)

Verfügt man bei der Durchführung der Bestimmung nicht über die reine Hauptkomponente, ist man also nicht in der Lage, die Absorptionskurve der reinen Hauptkomponente zu schreiben und damit I_0 zu ermitteln, so läßt sich natürlich in allen Fällen das Grundlinienverfahren nach Wright[14] oder Pirlot[12] anwenden. Selbstverständlich wird in solchen Fällen, wegen der Willkürlichkeit dieser Auswertungsverfahren die Eichkurve im allgemeinen nicht eine Gerade durch den Koordinatenursprung

sein können. Wendet man das Grundlinienverfahren nach WRIGHT auf das in Abb. 13 wiedergegebene Beispiel der Bestimmung von 4-Cyanpyridin

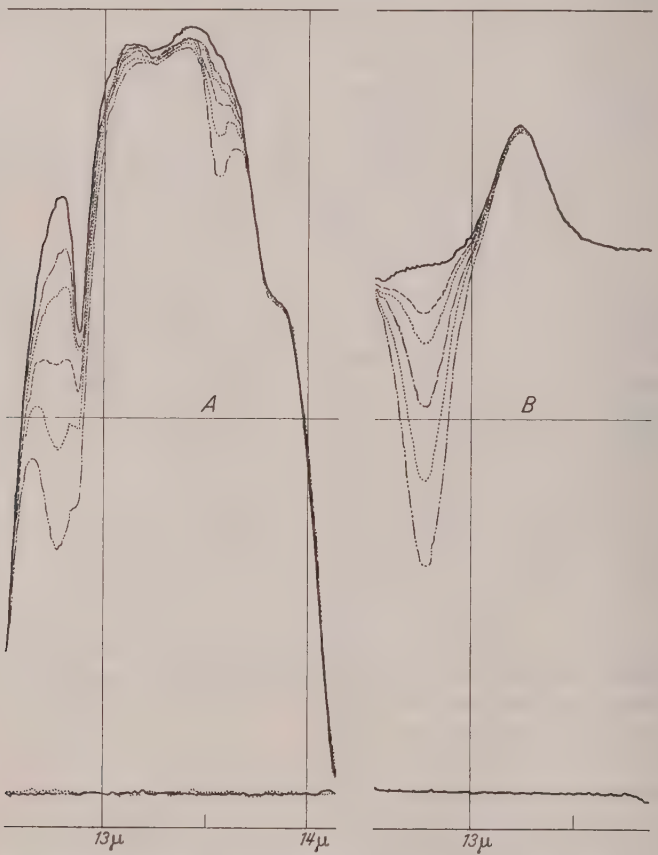

Abb. 15. Absorptionskurven zur Bestimmung von 2-Cyanpyridin in 3-Cyanpyridin ohne (*A*) und mit Kompensation (*B*)

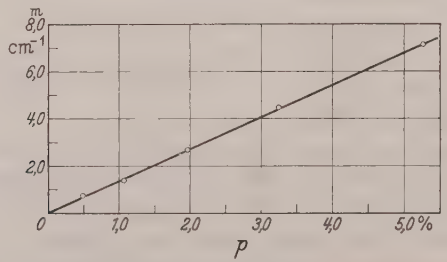

Abb. 16. Eichkurve für die Bestimmung von 2-Cyanpyridin in 3-Cyanpyridin (mit Kompensation)

Tabelle 4. *Übersicht über die untersuchten quantitativ analysierbaren binären Systeme*

Hauptkomponente	Zusatzkomponente	Lösungsmittel	Von der Zusatzkomponente sind bei Verwendung einer Küvette mit $d = 0{,}0512$ cm noch meßbar %	Bemerkungen
3-Cyanpyridin	2-Cyanpyridin	Dioxan	0,5	Kompensation mit 3-Cyanpyridin
4-Cyanpyridin	3-Cyanpyridin	Dioxan	0,5	
2-Cyanpyridin	3-Cyanpyridin	Dioxan	0,5	
2-Cyanpyridin	3-Cyanpyridin	Schwefelkohlenstoff	0,05	Kompensation mit 2-Cyanpyridin
2-Cyanpyridin	4-Cyanpyridin	Schwefelkohlenstoff	0,5	
2-Cyanpyridin	3-Cyanpyridin	Schwefelkohlenstoff	0,5	
	4-Cyanpyridin		0,5	
6-Methyl-2-cyanpyridin	4-Cyanpyridin	Schwefelkohlenstoff	0,5	
4-Cyanpyridin	6-Methyl-2-cyanpyridin	Dioxan	1	Kompensation mit 4-Cyanpyridin
6-Methyl-2-cyanpyridin	2-Cyanpyridin	Schwefelkohlenstoff	1	
2-Cyanpyridin	6-Methyl-2-cyanpyridin	Schwefelkohlenstoff	1	
3-Cyanpyridin	6-Methyl-2-cyanpyridin	Dioxan	3	
2,6-Dicyanpyridin	2-Cyanpyridin	Dioxan	1	
3-Cyanpyridin	2,6-Dicyanpyridin	Dioxan	3	
Pyridin-4-aldoxim	Pyridin-3-aldoxim	Dioxan	1	
Pyridin-2-aldoxim	Pyridin-3-aldoxim	Dioxan	2	Kompensation mit Gitter
Pyridin-4-aldoxim	Pyridin-2-aldoxim	Dioxan	1	Kompensation mit Gitter und NaCl

in 2-Cyanpyridin und die Methode von Pirlot auf das in Abb. 16 wiedergegebene Beispiel der Bestimmung von 2-Cyanpyridin in 3-Cyanpyridin (mit Kompensation) an, so erhält man die in Abb. 17 abgebildeten Eichkurven. I_0^* bedeutet jedesmal den Abstand der Linie 100%iger Absorption von den bei Anwendung der angegebenen Methoden vorgeschriebenen Hilfslinien.

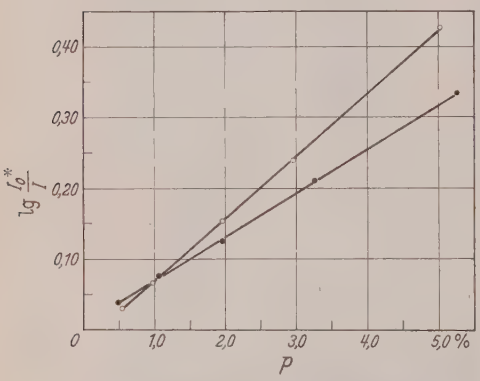

Abb. 17. Eichkurven für die Bestimmung von 4-Cyanpyridin in 2-Cyanpyridin (○) nach der Methode von Wright und von 2-Cyanpyridin in 3-Cyanpyridin (●) nach der Methode von Pirlot

Von den oben genannten 54 möglichen qualitativen Nachweisen sind nur 16 quantitativ auswertbar. Eine Übersicht hierüber gibt Tab. 4.

Zusammenfassung

Es wird die Möglichkeit einer qualitativen und quantitativen Reinheitsprüfung mit Mitteln der IR-Absorptionsspektroskopie an einer Anzahl von Pyridinderivaten untersucht. Zu diesem Zweck werden die IR-Absorptionsspektren der reinen Substanzen, sowie von binären und ternären Gemischen aufgenommen. Die Spektren werden ausgewertet und die Nachweisgrenzen angegeben.

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Asmus, E., u. H. Garschagen: diese Z. **139**, 81 (1953). — [2] Asmus, E., u. H.-F. Kurandt: diese Z. **149**, 3 (1956). — [3] Asmus, E., u. H.-F. Kurandt: Forschungsber. d. Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 495, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1958. — [4] Bohon, R. L., R. Isaac, H. Hoftiezer u. R. J. Zellner: Analyt. Chemistry **30**, 245 (1958); vgl. diese Z. **165**, 47 (1959). — [5] Cook, G. L., u. F. M. Church: Analyt. Chemistry **28**, 993 (1956); vgl. diese Z. **155**, 306 (1957). — [6] Coulson, E. A., u. J. L. Hales: Analyst **78**, 114 (1953); vgl. diese Z. **149**, 456 (1956). — [7] Densham, A. B., D. J. Langston u. G. Gough: J. chem. Soc. (London) **1952**, 2433. — [8] Nielsch, W.: Chemiker-Ztg. **82**, 329 (1958); vgl. diese Z. **168**, 290 (1959). — [9] Nielsch, W.: Chemiker-Ztg. **82**, 494 (1958); vgl diese Z. **168**, 289 (1959). — [10] Nielsch, W., u. L. Giefer: Arzneimittel-Forsch. **9**, 636, 700 (1959). — [11] Nielsch, W., u. L. Giefer: diese Z. **171**, 401 (1959/60). — [12] Pirlot, G.: Bull. Soc. chim. Belgique **58**, 28 (1949); vgl. diese Z. **132**, 361 (1951). — [13] Podall, H. E.: Analyt. Chemistry **29**, 1423 (1957); vgl. diese Z. **163**, 43 (1958). — [14] Wright, N.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 1 (1941).

Prof. Dr. E. Asmus, Lehrgebiet Analytische Chemie, Techn. Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Titration of Cerium(IV) Sulphate with Sodium Oxalate at the Room Temperature using Ferroin as Internal Indicator

By
V. Panduranga Rao, P. V. Krishna Rao and G. Gopala Rao

(Received May 11, 1960)

Willard and Young[3] stated that the titration of oxalate with cerium(IV) sulphate, either in sulphuric or hydrochloric acid medium, is possible only at 70° to 80°C with an electrometric end point. If the titration is to be made at the room temperature, they recommended the use of iodine monochloride as catalyst in 3 to 4 normal hydrochloric acid medium. They also found that the titration of sodium oxalate with cerium(IV) sulphate can be carried out using ferroin as indicator in the presence of iodine monochloride as catalyst provided the temperature is maintained at 50°C and the titration is carried out slowly towards the end. Recently Panduranga Rao and Gopala Rao[2] have found that this titration can be made at the room temperature even in the absence of any catalyst, if sufficient amount of barium chloride is present in the titration mixture. The barium chloride removes the sulphate ion which retards (a) the reaction between oxalate ion and cerium(IV) and (b) the reaction between oxalate ion and oxidised ferroin.

The reverse titration, namely the titration of cerium(IV) sulphate with sodium oxalate with a potentiometric end point has been studied by Furman[1] who recommended a temperature of 50° to 60°C. At the room temperature the reaction is very slow near the endpoint. Willard and Young also found that the titration of cerium(IV) sulphate and oxalate must be carried out at an elevated temperature. No one appears to have investigated the use of redox indicators in the titration of cerium(IV) sulphate with sodium oxalate. The present investigation is concerned with the use of ferroin, diphenyl benzidine, N-phenylanthranilic acid and erioglaucine as internal indicators in the titration of cerium(IV) sulphate with sodium oxalate. We have observed that all the indicators studied undergo irreversible oxidation in the presence of excess of ceric ion with the exception of ferroin. Even when using ferroin as indicator, the equivalance point cannot be detected because of the slow reaction between oxidised ferroin and oxalate. The red colour due to ferroin does not appear even after adding an excess of oxalate to the cerium(IV) sulphate

solution. But we have made the interesting observation that if a small quantity of iron(III) sulphate is added to the titration mixture and the mixture exposed to the light from a high pressure mercury vapour lamp during the titration, the red colour of ferroin can be easily observed at the equivalence point. Under the action of light, the iron(III) salt quickly reacts with the oxalate getting itself reduced to the iron(II) salt, which in its turn reacts rapidly with the cerium(IV) or the oxidised ferroin. Thus when all the cerium(IV) salt is reduced, the addition of a very slight excess of oxalate reacts with the iron(III) salt, producing sufficient iron(II) salt to give the vivid red colour of ferroin. We have found that if the burette containing the oxalate solution is exposed to light, the oxalate solution undergoes a significant decrease in the titre value.

Experimental

Reagents

Cerium(IV) Sulphate Solution. The ceric sulphate solution is prepared from a sample of B. P. cerous oxalate, which contains other rare earths but not iron. The oxalate is converted into the oxide by heating at about 600°C. The oxide is then dissolved in sulphuric acid and the solution is made up to the desired volume. The solution is standardised against A. R. sodium oxalate according to the method of Panduranga Rao and Gopala Rao[2].

Sodium Oxalate Solution. A 0,05 N solution is prepared by dissolving in water an accurately weighed quantity of Analar B. D. H. sodium oxalate and making up the solution to a known volume.

Iron(III) Sulphate Solution. A 0.05 N solution of ferric ammonium sulphate is prepared by dissolving the British Drug Houses, A. R. salt in distilled water acidified with sulphuric acid. For the purpose of this investigation, it is not necessary to accurately determine the strength of this solution.

Ferroin. 0.01 M indicator solution is prepared by dissolving 0.3 g of ferrous sulphate and 0.6 g of o-phenanthroline in 50 ml of water. Two drops of this solution are used for each titration.

Experiments

In the following experiments, varying amounts of the 0.05 N ferric alum solution are added to 50 ml of 1 N sulphuric acid containing two drops of the oxidised ferroin solution. The mixture is exposed to the light from a 125 watt Philips "Repro Lamp". One drop (0.04 ml) of 0.05 N sodium oxalate solution is added and the time required for the appearance of the red colour of ferroin is noted. The results are given in Table 1.

Table 1

Volume of 0.05 N ferric alum solution in ml	Time in seconds
0.1	15
0.5	10
1.0	5
2.0	4
5.0	3

From the results in Table 1, it is seen that a vivid red colour appears in 5 sec, with 1 ml of 0.05 N ferric alum added to 50 ml of the exposed mixture. If the amount of ferric alum is increased beyond this level, there is only a slight decrease in the time but if the amount of ferric alum is reduced below 1 ml, there is considerable increase in the time

required for the appearance of the red colour. In view of these findings, 2 to 5 ml of 0.05 N ferric alum solution are added for 50 ml of the cerium (IV) sulphate mixture, when titrating with a 0.05 N sodium oxalate solution.

In a second series of experiments, the amount of sodium oxalate solution added is varied.

To 50 ml of 1 N sulphuric acid, 2.0 ml of 0.05 N ferric alum solution and two drops of oxidised ferroin solution are added. The mixture is exposed to the light from the Repro lamp. Then a known volume of 0.01 N sodium oxalate is added and the time required for the development of the red colour is noted.

Table 2

Volume of 0.01 N sodium oxalate added ml	Time in seconds
0.02	12
0.04	10
0.08	5

The results are presented in Table 2.

From the data in Table 2, it can be seen that a very slight excess (0.02 ml of 0.01 N sodium oxalate solution) is sufficient to give the vivid red colour of ferroin, provided one waits for 12 to 15 secs. It is, therefore, obvious that in titrations with 0.1 N and 0.05 N solutions of oxalate, the correction is negligible, whereas in the titrations with 0.01 N solutions, a correction of 0.02 ml is to be applied, this quantity being deducted from the titre value.

Recommended Procedure

In view of the above findings, the following procedure is recommended for the titration of ceric sulphate solution with sodium oxalate.

5 to 25 ml of the ceric sulphate solution are taken in a 150 ml beaker, enough sulphuric acid is added to keep the overall acid concentration at about 1 N and the mixture diluted to 50 ml; 2 to 5 ml of 0.05 N ferric alum solution and 2 drops of ferroin solution are then added. The beaker is kept under a 125 Watt Philips „Repro lamp". The mixture is titrated with the sodium oxalate solution, while it is mixed with a magnetic stirrer. The sides of the „Repro lamp" are mirrored so that all the light is reflected downwards on to the solution to be titrated and no light falls on the oxalate solution taken in the burette. The titration is carried rapidly at first, until the yellow colour of the cerium(IV) solution is very nearly discharged. From then on, the titration is carried dropwise waiting for 15 seconds after the addition of each drop. After the equivalence point is reached, the solution acquires a vivid red colour which, however, appears somewhat brownish under the light of the "Repro lamp".

Table 3

Cerium(IV) sulphate		Cerium(IV) sulphate	
taken millimoles	found millimoles	taken millimoles	found millimoles
0.0540	0.0538	0.5400	0.5390
0.1080	0.1084	0.6318	0.6302
0.2700	0.2708	1.0800	1.0780
		1.2900	1.2930

A large number of titrations has been carried out. Some typical results are presented in Table 3.

Titration in Hydrochloric Acid Medium. Titrations in hydrochloric acid medium have not been found to be accurate, the oxalate consumption being less than the theoretical. The error is very likely due to the direct reaction between cerium(IV) and hydrochloric acid, partly thermal and partly photochemical.

Summary

A method has been developed for the titration of cerium(IV) sulphate with sodium oxalate at the room temperature, using ferroin as internal indicator. A new principle has been utilised for facilitating the indicator action at the equivalence point. This involves the use of a photochemical reaction between the oxalate and iron(III) which is deliberately added to the mixture containing cerium(IV) sulphate and ferriin. When the mixture is titrated with the sodium oxalate solution under exposure to the light from a Philips „Repro lamp", the addition of a very slight excess of sodium oxalate solution, after all the cerium(IV) sulphate has reacted, produces a vivid red colour. The slight excess of sodium oxalate added reacts with the iron(III) salt photochemically producing a trace of iron(II) salt which reduces the ferriin to the red ferroin. In titrations with 0.1 and 0.05 N solutions of sodium oxalate, the error is negligible. In titrations with sodium oxalate solution of lower strengths, the error amounts to 0.02 ml of 0.01 N oxalate which has to be subtracted from the titre.

References

[1] Furman, N. H.: J. Amer. chem. Soc. **50**, 755 (1928). — [2] Rao, V. Panduranga and G. Gopala Rao: Talanta **2**, 370 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **175**, 775 (1960). — [3] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc., **50**, 1322 (1928); **55**, 3260 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **79**, 360 (1930).

Prof. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

Kontrolle des qualitativen Trennungsganges mit Hilfe von Radionukliden

I. Das Verhalten des Thalliums

Von

E. Blasius und K. Riebartsch

(Eingegangen am 25. Mai 1960)

Die Neubearbeitung des Lehrbuches der analytischen und präparativen anorganischen Chemie von G. Jander und H. Wendt[5] sowie die Einführung der Halbmikroarbeitstechnik machte es notwendig, einzelne Arbeitsgänge des klassischen Trennungsganges, besonders bei Gegenwart der sogenannten „Seltenen Elemente", einer kritischen Überprüfung zu

unterziehen. In der vorliegenden Arbeit wird über die Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens des Thalliums im Kationentrennungsgang berichtet. Durch Verwendung von ^{204}Tl gelang es, die Vorteile der radiometrischen Indicatormethode nutzbar zu machen. Diese liegen darin, daß die Bestimmung sehr kleiner Mengen teilweise ohne Abtrennung möglich ist, solange die durch Fremdstoffe hervorgerufene Selbstabsorption der Strahlung in erträglichen Grenzen bleibt bzw. ermittelt werden kann.

Auf Grund der energiereichen β-Strahlung des Thallium-204 ($E_{max} = 0{,}765$ MeV) konnten die Aktivitätsmessungen in flüssiger Form in einem Flüssigkeitszählrohr nach VEALL durchgeführt werden[4]. Als Meßeinheit diente das große Strahlungsmeßgerät FH 49 mit der Bleikammer FH 447 und dem Flüssigkeitszählrohr FHZ 41 der Firma Friesecke und Höpfner.

Das Thallium-204 (Isotopenlabor Göttingen) lag in Form einer wäßrigen, trägerarmen Tl_2SO_4-Lösung (1 ml) mit einer Gesamtaktivität von 1 mC vor. Nach Verdünnen auf 100 ml wurden durch Zugabe berechneter Mengen an inaktivem Tl_2SO_4 drei weitere Lösungen unterschiedlicher spezifischer Aktivität hergestellt. Ihnen wurden die für die Untersuchungen bzw. für die Aufnahme der Eichkurven (mg/ipm) notwendigen Mengen entnommen.

Alle verwendeten Substanzen waren analysenreine Chemikalien von E. Merck. Im folgenden sind die verwendeten Analysensubstanzen aufgeführt: $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$, $Na_2Ta_5O_{16} \cdot 20\,H_2O$, $AgNO_3$, SeO_2, $H_2[PtCl_6] \cdot 6\,H_2O$, $AuCl_3 \cdot HCl \cdot x\,H_2O$, $PdCl_2$, H_2TeO_4, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2\,H_2O$, As_2O_3, $SbCl_3$, $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Bei den einzelnen Fällungen betrugen die Flüssigkeitsvolumina ungefähr 10 ml. Die Niederschläge wurden jeweils 3 mal mit 3 ml Waschflüssigkeit gewaschen und dann in Lösung gebracht. Anschließend erfolgte in dieser Lösung die Bestimmung der ^{204}Tl-Aktivität. Zur Kontrolle der Aktivitätsminderung durch anwesende Elemente wurden Messungen mit Lösungen bestimmten Fremdstoffgehalts und bekannter ^{204}Tl-Aktivität durchgeführt.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf die reinen Elemente.

Thallium kann in den ersten drei analytischen Gruppen, der Salzsäure-, der Reduktions- und der Schwefelwasserstoffgruppe mitgefällt werden. Ferner besteht die Möglichkeit der Abscheidung beim Abrauchen der Ursubstanz mit Salpetersäure, wenn Wolfram, Niob oder Tantal zugegen sind. In der Regel soll das Thallium in der Salzsäuregruppe als Thalliumchlorid zur Abscheidung gelangen. Jedoch geht auch bei Ausschluß von Oxydationsreaktionen ein Teil des Thalliums in das Filtrat der HCl-Gruppe, da TlCl in Wasser und selbst in 2 n Salzsäure eine erhebliche Löslichkeit besitzt. Die Löslichkeit beträgt in Wasser 3,86 mg TlCl/ml, in 2 n Salzsäure ist sie etwa um $^1/_{10}$ kleiner und in 2 n Salpetersäure etwa doppelt so groß[3].

1. Mitfällung durch Wolfram- und Tantalsäure

Natriumwolframat bzw. -tantalat wurden in Gegenwart von markiertem Tl_2SO_4 2 mal mit konz. Salpetersäure bis fast zur Trockne eingedampft, mit 3 ml 2 n Salpetersäure aufgenommen und 1—2 min gekocht. Der Rückstand wurde abzentrifugiert, 3 mal mit je 3 ml heißer 2 n Salpetersäure gewaschen und dann mit NaOH in Lösung gebracht. Die Aktivität dieser Lösung wurde gemessen.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Tantal findet bei der Fällung des Wolframs als Wolframsäure eine starke Mitfällung von Thallium statt (Tab. 1). Man sieht, daß bei gleichbleibender Thalliumkonzentration, aber steigender Wolframkonzentration, die Thalliummitfällung zunimmt

Tabelle 1. *Die mitgefällten Mengen bei der Wolframsäure- und Tantalsäurefällung*

Eingesetzte Mengen von Tl / Niederschlagselemente mg	W als Wolframsäure: Mitgefälltes Tl mg	W: Mitgefälltes Tl %	W: Spez. Mitfällung mg Tl / 1 mg Element	Ta als Tantalsäure: Mitgefälltes Tl mg	Ta: Mitgefälltes Tl %	Ta: Spez. Mitfällung mg Tl / 1 mg Element
a 1:10	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$	6,3	$3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,17	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
b 10:100	9,5	95	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,4	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$
c 10:10	0,98	9,8	$9{,}8 \cdot 10^{-2}$			
d 50:50	8,0	16	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$	0,25	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
e 50:10	1,3	2,6	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	0,05	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

(Versuch b und c bzw. d und e). Doch ist die Mitfällung nicht nur von der Menge des Adsorbens abhängig, sondern auch in sehr starkem Maße von der Konzentration des adsorbierten Ions[6]. Besonders deutlich ist diese Abhängigkeit zu erkennen, wenn man den Einfluß der Thalliumkonzentration auf die spezifische Mitfällung (Milligramm Tl/1 mg Niederschlagselemente) betrachtet (Versuch a bis e).

2. Mitfällung in der Salzsäuregruppe

Die folgenden Versuche zeigen, in welchem Umfang die Abscheidung des Thalliums stattfindet, vor allem, wenn die Substanz zu Beginn der Analyse mit Salpetersäure abgeraucht wird.

Tabelle 2. *Nicht in der HCl-Gruppe ausgefällte Thalliummengen*

Eingesetzte Mengen von Tl / Ag mg	Mengen des Fällungsvolumens und der Waschflüssigkeit ml	Tl-Mengen im Filtrat des TlCl-Niederschlages mg	%
a 10:0	15	5,8	58
b 10:5	15	9,4	94
c 10:10	15	5,7	57
d 10:100	15	8,4	84
e 10:0	20	7,2	72
f 10:10	20	6,9	69

Hierzu wurden die Proben, die 10 mg Thallium und Silber in wechselnden Mengen enthielten (Tab. 2), 2mal mit konz. Salpetersäure aufgenommen, mit 1 ml 2 n Salzsäure versetzt und aufgekocht. Nach Zugabe weiterer 2 ml Salzsäure wurde in der Hitze zentrifugiert, 3mal mit je 3 ml Salzsäure gewaschen und der Thalliumgehalt im Zentrifugat ermittelt. Die hierbei verwendeten Flüssigkeitsmengen betrugen demnach insgesamt 15 ml. Bei den Versuchen e und f in Tab. 2 ist nicht mit Salpetersäure abgeraucht worden.

Auf Grund der Löslichkeit des Thalliumchlorides (siehe oben) sind stets etwa 5 mg Thallium im Filtrat (15 ml) der HCl-Gruppe zu erwarten. Durch die teilweise Oxydation von Tl^{I} zu Tl^{III} beim Abrauchen mit Salpetersäure erhöht sich dieser Wert wesentlich. Enthält die Substanz jedoch von vornherein Chlorid, so wird beim Abrauchen mit Salpetersäure sämtliches Tl^{I} oxydiert.

3. Mitfällung in der Reduktionsgruppe

Die weiteren Untersuchungen wurden jeweils mit 5 mg Thallium durchgeführt, jener Menge, die auf Grund der Löslichkeit des Thalliumchlorids in das Filtrat der Salzsäuregruppe gelangt. Es zeigte sich allgemein, daß aus saurer, neutraler und natronalkalischer Lösung bei Abwesenheit von Elementen der Reduktionsgruppe kein Thallium durch Hydrazin abgeschieden wird.

Für die Mitfällungsversuche in 1 n Schwefelsäure gelangte das Mengenverhältnis Tl:Element = 5 mg : 50 mg (ein Versuch mit Palladium mit 5 mg:25mg) zur Anwendung.

Tabelle 3. *Die Mitfällung von Thallium durch die einzelnen Elemente der Reduktionsgruppe*

Niederschlagselemente	Mitgefälltes Tl bei einem Einsatz von 5 mg Tl und 50 mg Elementen		
	mg	%	Spez. Mitfällung mg Tl / 1 mg Element
Pt	1,95	39	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
Au	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,2	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
Au, Pd	$4{,}8 \cdot 10^{-1}$	9,6	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$
Pd	$1{,}35 \cdot 10^{-1}$	2,7	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
	5 mg Tl und 25 mg Elemente		
Pd	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	0,5	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$

Tab. 3 zeigt, daß bei Anwesenheit von $[PtCl_6]^{2-}$ größere Mengen Thallium mitgefällt werden. Diese Mitfällung dürfte auf die Bildung der schwerlöslichen Verbindung $Tl_2[PtCl_6]$ zurückzuführen sein, deren Löslichkeit geringer ist als die der analogen Verbindungen[1] von K^+, NH_4^+, Rb^+ und Cs^+. $Tl_2[PtCl_6]$ ist schwerlöslich in heißem Wasser, heißer, konzentrierter Salzsäure und heißer, konzentrierter Salpetersäure. Nur beim Kochen mit Königswasser findet infolge Oxydation des Tl^{I} zu Tl^{III} Lösung statt. Eine geringe Mitfällung von Thallium wird auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von $[AuCl_4]$ und $[PdCl_4]^{2-}$ bemerkbar, höchstwahrscheinlich hervorgerufen durch die Bildung einer noch nicht genau definierten Verbindung[8] der ungefähren Zusammensetzung: $Tl_2Au(PdCl_7)$. Die Ergebnisse der Thalliummitfällung bei Anwesenheit sämtlicher Elemente der Reduktionsgruppe gibt Tab. 4 wieder.

Tabelle 4. *Mitgefällte Thalliummengen in der Reduktionsgruppe*

Eingesetzte Mengen von Tl / Niederschlagselemente mg	Se, Te, Pt, Au, Pd als Elemente gefällt: Mitgefälltes Tl mg	%	Spez. Mitfällung mg Tl / 1 mg Element
5:10	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,8	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
5:50	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$	6,0	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$
5:100	3,95	79,0	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$

4. Mitfällung in der H_2S-Gruppe

Hier wird das in den vorhergehenden Gruppen nicht abgetrennte Thallium mittels HJ-H_2S aus salzsaurer Lösung quantitativ als TlJ ausgefällt. Durch die Fällung des Thalliums als Jodid und nicht als $TlCl \cdot Tl_2S$ wird verhindert, daß Thallium mit Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer und Quecksilber in Säure schwerlösliche Doppelsulfide bildet[5].

Möglichkeiten der Thalliummitfällung bestehen in diesen Gruppen bei der Abtrennung des Bleis als Sulfat und des Wismuts als Sulfid. Auch hier wurden je Versuch 5 mg Thallium eingesetzt. Wie Tab. 5 zeigt, findet bei der Ausfällung des Bleis als Bleisulfat eine sehr geringe Mitfällung statt, so daß nur bei größerem Pb^{2+}-Überschuß (1:20... 13% von 5 mg) die mitgerissenen Thalliummengen zu berücksichtigen sind.

Tabelle 5. *Thalliummitfällung in der H_2S-Gruppe*

Eingesetzte Mengen von Tl / Niederschlags-Elemente mg	Mitgefälltes Tl mg	Mitgefälltes Tl %	Spez. Mitfällung mg Tl / 1 mg Element
	Pb als Sulfat		
5:10	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,16	$8{,}0 \cdot 10^{-3}$
5:50	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$	8,4	$8{,}0 \cdot 10^{-3}$
5:100	$6{,}4 \cdot 10^{-1}$	12,8	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$
	Bi als Sulfid (HCl-sauer)		
5:10	3,4	68	$3{,}4 \cdot 10^{-1}$
5:50	4,7	94	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$
5:100	4,9	98	$4{,}9 \cdot 10^{-2}$
	Bi als Sulfid (H_2SO_4-sauer)		
5:10	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	1,9	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$
5:50	$7{,}7 \cdot 10^{-1}$	15,3	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
5:100	1,7	34,0	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$

Dagegen tritt bei der Abtrennung des Wismuts als Sulfid eine erhebliche Thalliummitfällung auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Einleiten von H_2S in salzsaurer Lösung Tl^{III} zu Tl^{I} reduziert und als Gemisch von $TlCl \cdot Tl_2S$ gefällt wird. Bei Verwendung einer schwefelsauren, aber chloridfreien Lösung von Tl^{I} findet mit H_2S keine Thalliumsulfidfällung statt. Nach den in Tab. 5 zusammengestellten Versuchsergebnissen wird aber Thallium von ausfallenden Sulfiden leicht mitgefällt. So werden, wie aus der Tabelle ersichtlich, aus einer salzsauren Lösung von Wismut und Thallium schon bei einem Verhältnis von 5 mg Tl:10 mg Bi 68% des eingesetzten Thalliums mitgefällt, bei zehnfachem Wismutüberschuß (5:50) sogar 94%. Arbeitet man dagegen in schwefelsaurer Lösung, so betragen die mit Wismutsulfid ausfallenden Thalliummengen 1,9% bei 5 mg Tl:10 mg Bi und 15,3% bei 5 mg Tl:50 mg Bi.

Eine weitere Fehlerquelle ist die nicht quantitative Abscheidung des Thalliums als $Tl(OH)_3$ mittels Ammoniak. Tl^{III} wird wohl von Ammoniak quantitativ gefällt, doch bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen (gebildet bei der Neutralisation) bleibt ein Teil in Lösung, ja, die Fällung kann sogar ausbleiben[2,7].

5. Trennungsgänge

Für die Trennungsgänge wurden jeweils 10 mg Thallium und 5 bis 6 Elemente der oberen Gruppen (HCl-Gruppe bis H_2S-Gruppe) zu ebenfalls je 10 mg eingesetzt. Tab. 6 enthält die Elementkombinationen der drei Trennungsgänge:

Tabelle 6. *Eingesetzte Elemente in drei durchgeführten Trennungsgängen zur Untersuchung der Thalliummitfällung*

Trennungsgang A	Trennungsgang B	Trennungsgang C
WO_4^{3-}, Ag^+	Ag^+	TaO_4^{3-}
$[PtCl_6]^{2-}$	SeO_3^{2-}, $PdCl_4^{2-}$	$[AuCl_4]^-$, $[PdCl_4]^{2-}$
Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}	Hg^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+}	Pb^{2+}, Bi^{3+}
As^{3+}, MoO_2^{2+}		

Bei den Trennungsgängen entsprachen die mitgefällten Thalliummengen den bei den Einzelversuchen erhaltenen Ergebnissen. So erhält man auch hier beim Abrauchen mit Salpetersäure bei Anwesenheit von Wolfram eine starke Thalliummitfällung, jedoch ist diese Mitfällung von etwa 50% (5 mg) nicht allein auf die ausfallende Wolframsäure zurückzuführen, sondern hauptsächlich auf die Bildung von $Tl_2[PtCl_6]$. Die Untersuchung dieses Rückstandes ergab, daß der größte Teil des eingesetzten Platins hier abgeschieden war. In der Reduktionsgruppe fiel daraufhin auch nur eine geringe Niederschlagsmenge aus. Tantalsäure sowie die Elemente der Reduktionsgruppe — natürlich mit Ausnahme des Platins — fällen nur geringe Mengen Thallium mit. Bei Abwesenheit von WO_4^{2-} und $[PtCl_6]^{2-}$ gelangte der größte Teil des eingesetzten Thalliums (hier von 10 mg Tl etwa 80—90%) in die H_2S-Gruppe.

Auf Grund der in den vorstehenden Kapiteln erhaltenen Ergebnisse wird bei der Trennung der Kationen der Kupfergruppe die übliche Arbeitsweise[5] wie folgt abgewandelt:

Trennung der Kationen der Kupfergruppe. Pb^{II}, Hg^{II}, Tl^{I}, Mo^{VI}, Cu, Cd und Bi.

a) Sulfid-Jodid-Niederschlag in 5 n Salpetersäure lösen. Rückstand: HgS. Filtrat: Bi, Pb^{II}, Tl^{II}, Cu, Cd und Mo^{VI}.

b) Filtrat a + H_2SO_4, eindampfen bis weiße Nebel entstehen, mit verd. Schwefelsäure aufnehmen. Rückstand: $PbSO_4$. Filtrat: Tl^{I}, Cu, Cd, Bi und Mo^{VI}.

c) Filtrat b + konz. Salzsäure + 2 Tr. 5 m $NaClO_3$-Lösung, mit 5 n Natronlauge im Überschuß fällen, mit 2 n Natronlauge Niederschlag waschen. Rückstand: $Bi(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ und $Tl(OH)_3$. Filtrat: Mo^{VI}.

d) Hydroxydniederschlag in 5 n Schwefelsäure lösen, kochen, in der Kälte 3 Spatelspitzen KBr hinzugeben und erwärmen. Nach Abkühlen mit 2 Tr. Perchlorsäure versetzen, nach 10 min zentrifugieren und mit KBr-haltigem Wasser waschen (enthält ebenfalls etwas $HClO_4$). Rückstand: TlBr. Filtrat: Cu, Cd und Bi.

e) Filtrat d mit konz. Salpetersäure und einigen Tropfen 5 m $NaClO_3$-Lösung versetzen, Brom verkochen und mit konz. Ammoniak fällen. Rückstand: $Bi(OH)_3$; Filtrat: Cu und Cd.

Es ist unbedingt notwendig, daß der Hydroxydniederschlag der NaOH-Fällung mit 2 n NaOH-Lösung gewaschen wird. Wäscht man mit einer NaOH-Lösung geringerer Konzentration, so gehen beträchtliche Mengen Thallium in das Waschwasser. Dagegen finden sich beim Waschen mit 2 n Natronlauge nur Spuren im Hydroxydfiltrat. Die hier vorgeschlagene Abtrennung des Thalliums als Bromid erweist sich als sehr vorteilhaft. Einmal ist die Abtrennung von den Kationen des Kupfers, Cadmiums und des Wismuts gut, und zum anderen wird das Thallium durch Bromid nahezu quantitativ ausgefällt. Bei den durchgeführten Analysen gelangten etwa 0,5 mg Thallium in das Filtrat. Diese Verunreinigung des Filtrates, das die Kationen von Kupfer, Cadmium und Wismut enthält, kann kleiner gehalten werden, wenn das Waschwasser verworfen wird.

Beim Abrauchen mit Salpetersäure zu Beginn der Analyse wird oft ein Rückstand erhalten, der nicht nur aus $Tl_2[PtCl_6]$, sondern auch aus Tl_2CrO_4 bestehen kann. Es ist demnach günstiger, sämtliches Thallium am Anfang des Analysenganges mittels $HClO_3$ zu Tl^{III} zu oxydieren. Jetzt kann kein Thallium vor der HCl-Gruppe als Platinat bzw. als Chromat und in der HCl-Gruppe als Chlorid ausgefällt werden, sondern es gelangt — bis auf das von der Wolframsäure und in der Reduktionsgruppe vom Platin mitgefällte — in die H_2S-Gruppe und wird dann hier nach dem in dieser Arbeit beschriebenen, modifizierten Trennungsverfahren quantitativ als Bromid abgeschieden. Der Wolframsäureniederschlag kann durch mehrmaliges Umfällen vom mitgerissenen Thallium gereinigt werden. Der Niederschlag der Reduktionsgruppe wird vom mitgefällten Thallium befreit, indem man ihn oxydierend mittels HCl-$NaClO_3$ löst und mit 2 n Natronlauge das Thallium als $Tl(OH)_3$ abtrennt. Nun wird der $Tl(OH)_3$-Niederschlag in 2 n Salzsäure gelöst und die Lösung zum Filtrat der Reduktionsgruppe gegeben. Das Filtrat des $Tl(OH)_3$-Niederschlages, welches die Elemente der Reduktionsgruppe enthält, wird stark eingeengt, dann wird die Trennung der Elemente dieser Gruppe vorgenommen.

Wird in der hier vorgeschlagenen Weise gearbeitet, dann ist auch bei Anwesenheit von Thallium eine einwandfreie Durchführung der Analyse gewährleistet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. G. Jander, für Unterstützung und Diskussion und der ERP-Verwaltung sowie dem Bundesatomministerium für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten. Die Arbeiten werden mit anderen Elementen fortgesetzt.

Zusammenfassung

Unter Verwendung von Thallium-204 wird gezeigt, daß im bisher üblichen Trennungsgang das Thallium nicht quantitativ in der Salzsäuregruppe zur Abscheidung gelangt. Vielmehr findet man es in mehr oder

weniger größeren Mengen in den ersten drei Gruppen, der Salzsäure-, der Reduktions- und der Schwefelwasserstoffgruppe, wieder. Ferner besteht die Möglichkeit der Mitfällung beim Abrauchen derUrsubstanz mit Salpetersäure, wenn Wolfram zugegen ist. Zugleich kann bei Gegenwart der entsprechenden Ionen auch das schwerlösliche $Tl_2[PtCl_6]$ bzw. Tl_2CrO_4 gefällt werden.

Grundsätzliche Untersuchungen haben ergeben, daß es günstiger ist, sämtliches Thallium zu Beginn des Analysenganges mittels $HClO_3$ zum Tl^{III} zu oxydieren. Jetzt wird kein Thallium vor und in der HCl-Gruppe gefällt, sondern es gelangt — bis auf das von der Wolframsäure und in der Reduktionsgruppe vom Platin mitgefällte — in die H_2S-Gruppe und wird dann hier nach einem modifizierten Trennungsverfahren quantitativ als Bromid abgeschieden.

Literatur

[1] Behrens, H.: diese Z. **30**, 138 (1891). — [2] Benrath, A., u. H. Espenschied: Z. anorg. allg. Chem. **121**, 363 (1922). — [3] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Thallium, Syst.-Nr. 38, S. 273, 278. — [4] Hecht, F., u. M. K. Zacherl: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Teil 1. — [5] Jander, G., u. H. Wendt: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 3. Aufl. (1959). — [6] Kellermann, A., u. E. Lange: Kolloid-Z. **81**, 88 (1937). — [7] Meyer, R. J.: Z. anorg. allg. Chem. **24**, 364 (1900). — [8] Tananaeff, N. A.: Diese Z. **88**, 345 (1932).

Priv.-Doz. Dr. E. Blasius, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34 (Chemiegeb.)

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium
der Fa. Dr. Willmar Schwabe G. m. b. H., Karlsruhe-Durlach

Der Nachweis von Bor in organischer Bindung

Von
Richard Neu

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Aus verschiedenen Gründen ist die Bestimmung von Bor in Organoborverbindungen wichtig. Organisch gebundenes Bor muß aus der C-B-Bindung frei gemacht werden[1,2,13,21,22] und die entstandene Borsäure kann titrimetrisch im Reaktionsgemisch bestimmt und daraus entfernt werden. Ohne die vorherige Abspaltung des organisch gebundenen Bors sind die Möglichkeiten einer direkten Bestimmung schwierig[20]. Das als Borsäure vorliegende Bor wird in Form des leicht flüchtigen Methylesters entfernt[6]. Das Bor wird dann entweder colorimetrisch oder gravimetrisch erfaßt. Die meisten Nachweise geben optische Methoden zur Bestimmung an, während weniger gravimetrische beschrieben werden[7].

Für die Bestimmung von Mikrogrammen werden drei Methoden bevorzugt, nämlich die Umsetzung mit 1,1'-Dianthrimid[3,4,8], die fluorimetrische Bestimmung mit Benzoin[14,18,19] und die Bestimmung mit Curcumin[9]. Die Verwendung von Curcumin wird von G. S. SPICER und J. D. H. STRICKLAND[15] als empfindlichster Nachweis beschrieben, der für ein Element, ausgenommen Beryllium, möglich ist. Nach eigenen Arbeiten ist eine fluorimetrische Bestimmung nicht auf Benzoin beschränkt. Geeignete andere Verbindungen mit der -CHOH-CO-Gruppierung an heterocyclische Ringe gebunden, die die Nachteile der Benzoin-Methode nicht aufweisen, sind außer für Borsäure auch für Organoborsäuren geeignet. Die präparativ verfolgte Reaktion führt zu eindeutigen Verbindungen[12].

Der direkte Nachweis von Bor mit einer Bindung an Kohlenwasserstoff ist nicht bekannt.

Bei der Fortführung der Versuche, weitere Komplexe der Diphenylborinsäure[11] darzustellen, wurde ein nicht erwartetes auffallendes Ergebnis mit Diphenylcarbazon als Reaktionspartner erhalten. Das qualitative Merkmal der Umsetzung wird durch das Auftreten einer intensiven sehr schönen blauen Farbe angezeigt. Damit ist für das Diphenylcarbazon ein in zweifacher Hinsicht bemerkenswertes Verhalten gefunden worden.

Das bisher nur als Metallreagens bekannte Diphenylcarbazon[5,16,17] zeigt ein Nichtmetall an und erweist sich als brauchbar zum Nachweis von organisch gebundenem Bor. Weiter ist gefunden worden, daß die Bindung von Bor an einem Kohlenstoffatom bzw. an zwei Kohlenstoffatomen auch noch festzustellen ist. Mit der Phenylboronsäure wird die Umsetzung durch eine blauviolette Farbe angezeigt. Liegt die Borsäure in Form von Estern vor, dann tritt eine rotviolette bzw. rote Farbe auf. Stickstoffhaltige Borsäureester, wie Triäthanolamin- und Triisopropanolaminborat, geben im Gegensatz zu den Estern der Diphenylborinsäure keine Reaktion.

Auch wenn die aromatischen Borsäuren in gebundener Form und als Komplexverbindungen vorliegen, kann mit Diphenylcarbazon festgestellt werden, ob Phenylboron- oder Diphenylborinsäure als Komponente vorliegt.

Die Maxima wurden mit dem Spektralphotometer der Firma C. Zeiss bestimmt und für die Phenylboronsäure bei 551 nm und für die Diphenylborinsäure bei 571 nm gefunden.

Von der aufgefundenen Reaktion darf wohl gesagt werden, daß sie nicht allein den bekannten Nachweisen der verschiedenen Wertigkeiten von Metallen zur Seite gestellt werden kann, sondern darüber hinaus meines Wissens den ersten bekannten Nachweis überhaupt darstellt, mit dem die hinsichtlich der Anzahl der Kohlenstoffatome verschiedene organische Bindung eines Elementes auf so einfache Weise erkannt werden kann.

Ursprünglich wurden die ersten Versuche mit Diphenylcarbazid durchgeführt und ähnliche Ergebnisse erhalten. Die Blaufärbung mit Diphenylborinsäureanhydrid war, was sich besonders beim Vergleich mit Diphenylcarbazon zeigte, nicht gleich. Bei einer präparativen Darstellung der Komplexe wurde dann das im Carbazid vorhandene Carbazon als Ursache für die Reaktion erkannt.

Der Ersatz von Diphenylcarbazid durch das entsprechende Oxydationsprodukt, das Carbazon, wirkt sich günstig auf das Ergebnis aus, und zwar vertieft die Borverbindung mit den zwei aromatischen Ringen das Blau und die mit einem Ring verursacht eine eindeutiger nach blau liegende Mischfarbe.

In der nebenstehenden Zusammenstellung ist das Verhalten von 19 Borverbindungen zu Diphenylcarbazon aufgeführt.

Tabelle

Bor-Verbindung	Farbe
1. Phenylboronsäure	Blauviolett
2. o-Tolylboronsäure	Blauviolett
3. m-Tolylboronsäure	Blauviolett
4. p-Tolylboronsäure	Blauviolett
5. Benzylboronsäure	Blauviolett
6. α-Naphthalinboronsäure	Blauviolett
7. Tri-phenylboronsäure-sorbitester	Blauviolett
8. Diphenylborinsäureanhydrid	Blau
9. p-Ditolylborinsäureanhydrid	Blau
10. Anhydrid von 5-Oxy-10,11-dihydrodibenzo-(b.f)-borepin[10]	Blau
11. O-Diphenylboryl-pyridin-2-carbinol	Blau
12. O-Diphenylboryl-aminoäthanol	Blau
13. O-Diphenylboryl-β-hydroxyäthyl-piperidin	Blau
14. O,O′-Bis-diphenylboryl-disalicylidenäthylendiamin	Blau
15. O-Diphenylboryl-di-benzoylmethan	Blau
16. Tri-n-butylborat	Rot
17. Natrium-2-methyl-2,4-pentandiol-monoborat	Rot
18. Tri-äthanolaminborat	negativ
19. Tri-isopropanolaminborat	negativ

Auf Grund des gefundenen Verhaltens der Organoborverbindungen zu Diphenylcarbazon liegt es nahe, auch andere Nichtmetalle in organischer Bindung zu prüfen. Darüber wird in Kürze berichtet.

Zusammenfassung

Das für den Nachweis von Metallionen dienende Reagens, Diphenylcarbazon, ist auch für den Nachweis des Nichtmetalles Bor geeignet.

Der Nachweis von Bor in einer Bor-Kohlenstoffbindung ist mit Diphenylcarbazon möglich. Das Bor wird durch eine Farbreaktion angezeigt.

Die sonst übliche Spaltung der Bor-Kohlenstoffbindung ist für den Nachweis mit Diphenylcarbazon nicht notwendig, der Nachweis ist vielmehr direkt möglich.

Die Bindung von Bor an die Anzahl der Kohlenstoffatome wird durch den verschiedenfarbigen Ausfall des Nachweises angezeigt. Die Maxima der Farben werden angegeben.

Der Nachweis ermöglicht ferner die Feststellung, wieviel Kohlenstoffatome in Komplexverbindungen mit aromatischen Borsäuren an Bor gebunden sind.

Literatur

[1] Austin, C. M., u. J. S. McHargue: J. Assoc. off. agric. Chemists **31**, 427 (1948). — [2] Berger, K. C., u. E. Truog: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 540 (1939). — [3] Brewster, D. A.: Analyt. Chemistry **23**, 1809 (1951); vgl. diese Z. **138**, 390 (1953). — [4] Ellis, G. H., E. G. Zook u. O. Baudisch: Analyt. Chemistry **21**, 1345 (1949); vgl. diese Z. **131**, 370 (1950). — [5] Feigl, F., u. F. Neuber: diese Z. **62**, 369 (1923). — [6] Fresenius, W., u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, Bd. III/3, S. 11. Berlin: Springer 1942. — [7] Gautier, J. A., u. P. Pignard: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 793 (1951); vgl. diese Z. **135**, 417 (1952). — [8] Gorfinkiel, E., u. A. G. Pollard,: J. Sci. Food Agric. **3**, 622 (1952). — [9] Johnson, E. A., u. E. J. Newman: Carmine, Organic Chemical Reagents, Monograph Nr. 34, 1958, Hopkin and Williams Ltd., Chadwell Hearth, Essex, England. — [10] Letsinger, R. L., u. J. H. Skoog: J. Amer. chem. Soc. **77**, 5176 (1955). — [11] Neu, R.: diese Z. **142**, 335 (1954). — [12] Neu, R.: unveröffentlicht. — [13] Piper, C. S.: Soil and Plants Analyses, Intersci. Publ., Inc., New York 1944. — [14] Sommer, L.: Chem. Listy **51**, 2032 (1957); vgl. diese Z. **163**, 135 (1958). — [15] Spicer, D. S., u. J. D. H. Strickland: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 231, 523 (1958); vgl. diese Z. **166**, 138, 139 (1959). — [16] Stock, A., u. E. Pohland: Z. angew. Chem. **39**, 791 (1926); vgl. diese Z. **69**, 95 (1926). — [17] Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents, Bd. III, 456, New York 1947. — [18] White, C. E., u. D. E. Hoffman: Analyt. Chemistry **29**, 1105 (1957); vgl. diese Z. **161**, 440 (1958). — [19] White, C. E., A. Weissler u. D. Busker: Analyt. Chemistry **19**, 802 (1947). — [20] Wickbold, R., u. F. Nagel: Angew. Chem. **71**, 405 (1959); vgl. diese Z. **173**, 433 (1960). — [21] Winsor, H. W.: Analyt. Chemistry **20**, 176 (1948); vgl. diese Z. **130**, 98 (1949/50). — [22] Wittig, G. u. Mitarb.: Naturwissenschaften **34**, 216 (1947). — Liebigs Ann. Chem. **563**, 110 (1949); **573**, 195 (1951); **577**, 26 (1952); **578**, 136 (1952); Angew. Chem. **62** A, 231 (1950).

Dr. Richard Neu,
Karlsruhe-Durlach, Postfach 24

Aus der Chemischen Abteilung des Balneologischen Instituts bei der Universität München (Vorstand: Prof. Dr. W. S. Soucı)

Zur Bestimmung der Huminsäuren in Badetorfen

Von
G. Sommer

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Die Huminsäuren sind nach heutiger Ansicht wesentlich an den Heilerfolgen der Moorbäder beteiligt. Sie gelten darum als wichtiges, wertbestimmendes Merkmal für die Güte des zu Bädern verwendeten Torfes. Ihrer Bestimmung im Rahmen der Badetorfanalyse kommt aus diesem Grunde besondere Bedeutung zu.

Dieser analytischen Aufgabe stehen indes beträchtliche Schwierigkeiten gegenüber: Handelt es sich doch bei den Huminsäuren nicht um einen festumrissenen Stoff — sondern vermutlich um eine Vielzahl von Verbindungen von ähnlichem Grundaufbau und ähnlichen Eigenschaften. Eine chemisch als einheitlich ansprechbare Verbindung zu isolieren oder sie insgesamt von den übrigen Bodenbestandteilen genügend scharf abzugrenzen, ist vorderhand noch nicht geglückt. Die Problematik der Bestimmung findet ihren augenfälligen Niederschlag darin, daß die verschiedenartigen, teils von balneologischer, teils von bodenkundlicher Seite stammenden Methoden[2,4–7,10], am gleichen Material angewendet, in der Regel zu abweichenden Ergebnissen führen.

Analytisch wird unter „Huminsäuren" jene Fraktion des Bodens bzw. Torfes verstanden, die in verd. Alkalien löslich ist und aus dem Extrakt durch Mineralsäuren ausgefällt werden kann. Der Niederschlag enthält gewöhnlich noch geringe Mengen anderer Torfbestandteile wie Cellulose, Hemicellulosen, Ligninsäuren, eiweißartige Stoffe und anderes mehr.

Analysenergebnisse, die auf verschiedenen Verfahren basieren, können die eingangs geforderte Bewertungsgrundlage nicht abgeben. Aus der Notwendigkeit heraus, wenigstens auf dem Sektor der Badetorfanalyse zu vergleichbaren Werten zu gelangen, wurde am Balneologischen Institut vor einigen Jahren ein einfaches Bestimmungsverfahren geschaffen und in dieser Zeitschrift[8] als Konventionsmethode vorgeschlagen. Es sollte zunächst die Grundlage bilden, um später — soweit angezeigt — nach neueren Gesichtspunkten ergänzt oder abgeändert zu werden.

Nach den inzwischen gesammelten Erfahrungen liefert die Methode im großen Ganzen brauchbare Vergleichswerte. Sie hat jedoch den Nachteil

daß im Einzelfall nicht alle im Torf vorhandenen Huminsäuren restlos erfaßt werden. Neue Untersuchungen sollten daher klären, in welcher Weise die Konventionsmethode verbessert werden kann.

Grundsätzlich läßt sich die Bestimmung der Huminsäuren in 2 Arbeitsgänge gliedern:

1. Isolierung aus dem Untersuchungsmaterial;

2. Feststellung der Menge auf gravimetrischer, oxydimetrischer oder photometrischer Basis.

In dieser Arbeit soll über einige Studien zur Isolierung der Huminsäuren berichtet werden. Abschließend wird eine neue Arbeitsweise vorgeschlagen; die hiernach erhaltenen Ergebnisse werden mit denen der Konventionsmethode verglichen.

Methodisches

Für die Untersuchungen stand ein stark zersetzter Flachmoortorf, der reichlich Huminsäuren enthielt, zur Verfügung. Die Extraktion der Huminsäuren erfolgte, soweit nicht anders vermerkt, mit 0,5%iger Natronlauge bei Raumtemperatur, nachdem der Torf jeweils über Nacht mit 1 n Salzsäure vorbehandelt worden war.

Die Huminsäuren wurden aus dem Extrakt durch Zugabe von verd. Salzsäure — bis zu p_H 1,5 — gefällt, nach einigen Stunden abzentrifugiert, mehrmals mit 0,01 n Salzsäure gewaschen und schließlich im Zentrifugenglas bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Aschegehalt wurde in einem aliquoten Teil ermittelt.

Die gefundenen Mengen an Huminsäuren (aschefrei berechnet) sind nachfolgend jeweils in Prozent der Torftrockenmasse angegeben.

Isolierung durch einmalige Extraktion

Zur Isolierung der Huminsäuren wird der Torf teils einmalig, teils mehrmals hintereinander mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgezogen. Die Extraktion in einem Arbeitsgang hat den Vorzug, weniger umständlich zu sein, das Ergebnis hängt dafür aber erfahrungsgemäß in stärkerem Umfang von den jeweiligen Arbeitsbedingungen ab. Die optimalen Verhältnisse festzustellen, war das Ziel der nachstehenden Versuche.

Extraktionszeit

In der Literatur findet man sehr unterschiedliche Angaben darüber, wie lange das Lösungsmittel auf den Torf einwirken soll: die empfohlene Zeitspanne reicht vom Bruchteil 1 Std bis zu mehreren Tagen. Es erschien daher lohnenswert, den Lösungsverlauf der Huminsäuren unter verschiedenen Bedingungen schrittweise zeitlich zu verfolgen. Das Resultat sind die in Abb. 1 zusammengefaßten Lösungskurven.

Kurve I zeigt zunächst den Lösungsverlauf für eine mehrtägige Extraktion. Die Ansätze dieser Versuchsreihe waren unter gelegentlichem Umrühren weitgehend sich selbst überlassen; die Einwirkungsdauer der Lauge staffelte sich — an der logarithmischen Zeitachse ablesbar — von 1 Std bis zu 4 Tagen.

Kurve II veranschaulicht das Lösungsverhalten für eine kurzzeitige, intensive Extraktion; die Ansätze wurden dabei durch einen Rührer dauernd bewegt.

Kurve III stellt die Wiederholung des vorigen Versuches mit einer 10fach größeren Lösungsmittelmenge dar.

Den Kurven ist zu entnehmen, daß sich die Huminsäuren vor allem anfangs verhältnismäßig leicht und rasch aus dem Torf lösen. Bei ruhigem Stehen ist dann bis zu 12 Std ein weiterer stetiger Anstieg der in den Extrakt übergehenden Mengen zu verzeichnen, darüber hinaus nimmt die Ausbeute kaum mehr zu (I). Erheblich rascher gehen die Huminsäuren in Lösung, wenn die Suspension dauernd gerührt wird. Für gleiche Zeiten konnten dadurch bemerkenswert höhere Ausbeuten erzielt werden. Der Verlauf der Lösungskurve (II) deutet ferner darauf hin, daß das Maximum an extrahierbarer Substanz dabei nach 12stündiger Extraktion anscheinend noch nicht erreicht ist.

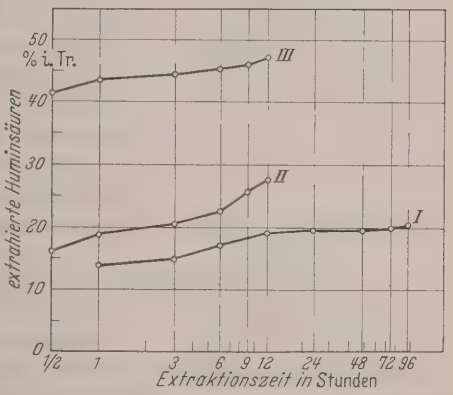

Abb. 1. Lösungsverlauf bei einmaliger Extraktion

Geht man von einem größeren Lösungsmittelvolumen aus (III), so nimmt auch hier mit fortschreitender Einwirkungsdauer die Ausbeute zu, wenn auch in geringerem Umfang. Andererseits liegt bereits der Ausgangswert der Kurve, einer halbstündigen Extraktion entsprechend, rund doppelt so hoch als vorher und zeigt damit, daß die vollständige Extraktion der Huminsäuren nicht allein eine Frage der Einwirkungsdauer des Lösungsmittels ist. Eine offensichtlich weitaus bedeutsamere Rolle spielt — der Kurve III zufolge — die Wahl der Lösungsmittelmenge im Verhältnis zur Torfeinwaage.

Ansatzverhältnis

Das Verhältnis Einwaage:Lösungsmittelvolumen, kurz als Ansatzverhältnis bezeichnet, ist nach Springer[10] und Hock[3] für die Extraktion der Huminsäuren mit Neutralsalzen von erheblicher Tragweite. Um festzustellen, in welchem Umfang dies auch für die Isolierung mit alkalischen Lösungsmitteln zutrifft, wurden 6 Torfproben jeweils $^1/_2$ Std mit verschiedenen Mengen an Natronlauge extrahiert. Die angewandten Mengen variierten, bezogen auf Torftrockenmasse, zwischen 1:10 und 1:1000.

Daß das Ansatzverhältnis die Ausbeute enorm beeinflußt, belegt Abb. 2. Das Ergebnis, auf einen kurzen Nenner gebracht, besagt: Je größer die angewandte Lösungsmittelmenge, desto größer die Ausbeute! Wann diese Entwicklung zum Stillstand kommt, läßt die Kurve nicht mit Sicherheit erkennen; die Frage wäre noch durch weitere Versuche zu klären. Andererseits ist es für praktische Belange wichtiger zu wissen, wie das Ergebnis aussieht, wenn man das Lösungsmittel länger — beispielsweise 12 Std — einwirken läßt. Solche Gegenüberstellung bringt Tab. 1.

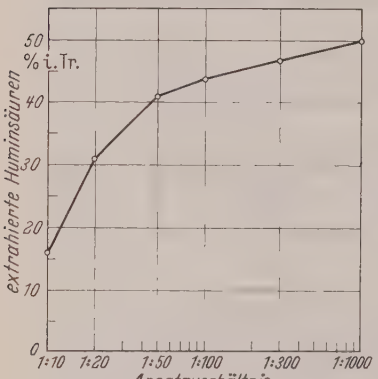

Abb. 2. Ausbeute an Huminsäuren bei verschiedenem Ansatzverhältnis (halbstündige Extraktion)

Bis zum Ansatzverhältnis 1:300 ist die Entwicklung durchaus logisch: beide Zahlenreihen streben einem Endwert von etwa 46,6—46,8% i.Tr. zu; dieser Wert wird bei 300 ml Lauge je Gramm Torftrockenmasse schon nach halbstündiger Extraktion erreicht, bei 50 ml Lauge hingegen angenähert erst nach 12 Std. Undurchsichtig bleibt, weshalb beim weitest gespannten Ansatzverhältnis (1:1000) erneut ein kräftiger Anstieg der Ausbeute zu verzeichnen ist. Es besteht zwar Grund zur Annahme (vgl. S. 352), daß unter diesen Verhältnissen zusätzlich

Tabelle 1. *Ausbeute an Huminsäuren bei wechselndem Ansatzverhältnis und verschieden langer Extraktion*

Ansatzverhältnis	pH des Extraktes	Ausbeute an Huminsäuren		Differenz
		nach 0,5 Std % i. Tr.	nach 12 Std % i. Tr.	% i. Tr.
1:10	5,1	16,1	27,8	11,7
1:20	6,5	31,2	36,7	5,5
1:50	11,7	40,9	46,2	5,3
1:10 0	11,73	43,5	46,0	2,5
1:300	11,74	46,6	46,8	0,2
1:1000	11,83	50,1	58,8	8,7

andere — nicht zu den Huminsäuren rechnende — organische Stoffe des Torfes gelöst und anschließend mitgefällt werden — der ausgeprägte Sprung findet aber damit keine befriedigende Erklärung.

Lösungsmittelkonzentration

Um auch den Einfluß der Lösungsmittelkonzentration kennenzulernen, wurden gleiche Torfmengen, entsprechend 0,5 g Trockenmasse, mit jeweils 50 ml Natronlauge verschiedener Konzentration $^1/_2$ Std unter

ständigem Rühren extrahiert. An Huminsäuren wurden die in Tab. 2 angegebenen Mengen gefunden.

Die günstigste Konzentration der Natronlauge liegt demnach bei 0,5%. Zum selben Ergebnis gelangte auch GEIS[1], als er Torf einer mehrfach wiederholten, erschöpfenden Extraktion mit 0,1 . . . 0,5 . . . 1%iger Natronlauge unterwarf; eine 2stündige Heißextraktion mit 5%iger Lauge erbrachte ebenfalls geringere Ausbeuten.

Die verschiedentlich empfohlene Heißextraktion scheint keine besonderen Vorteile zu bieten. Nicht ganz zu unrecht wird von verschiedener Seite darauf hingewiesen, daß hierbei mit einer teilweisen Zerstörung der Huminsäuren zu rechnen ist, vor allem bei Luftzutritt und höherer Laugekonzentration.

Tabelle 2. *Ausbeute an Huminsäuren bei verschiedener Laugekonzentration*

Konzentration der Natronlauge %	Ausbeute an Huminsäuren % i. Tr.
0,1	27,7
0,5	43,7
1,0	42,6
5,0	34,4

Isolierung durch mehrfach wiederholte (erschöpfende) Extraktion

Wiederholtes Ausziehen hat gegenüber der einmaligen Extraktion den Vorteil, daß der Lösungsverlauf an Hand der Farbtiefe der einzelnen Extrakte leicht verfolgt werden kann. Theoretisch ist die Isolierung dann vollständig, wenn der letzte Auszug farblos anfällt.

Das Ansatzverhältnis ist hierbei, wie die Untersuchungen ergaben, praktisch bedeutungslos: Verhältnisse von 1:10 wie 1:20 je Auszug lieferten nach wiederholter $^1/_2$stündiger Extraktion das gleiche Endergebnis. Die Wiederholungen wurden mit der 21. bzw. 15. Extraktion beendet, nachdem die Auszüge nur noch gelblich-trüb waren und keine Tendenz einer Farbminderung erkennen ließen. Die in den einzelnen Extrakten gefundenen Mengen sowie die von Extrakt zu Extrakt ansteigende Gesamtausbeute sind in Abb. 3 an einem Beispiel veranschaulicht.

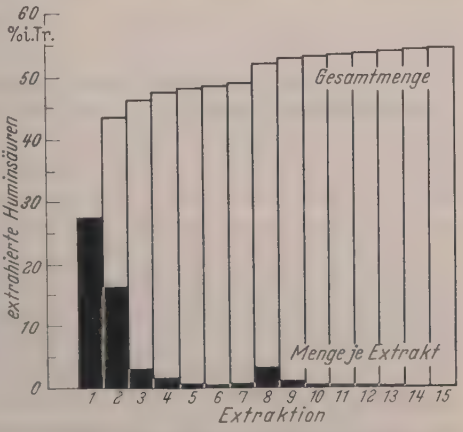

Abb. 3. Lösungsverlauf bei mehrfach wiederholter (erschöpfender) Extraktion

Die Gesamtausbeute entspricht nach 15 Extraktionen rund 55% i.Tr., unabhängig vom Ansatzverhältnis. Die Masse der isolierten Substanz konzentriert sich, wie das Schaubild verdeutlicht, auf die ersten 4 Extrakte.

Bei den nachfolgenden Auszügen waren tiefere Färbungen bzw. höhere Ausbeuten immer dann zu beobachten, wenn der vorangehende Extraktionsrückstand über Nacht stehen bleiben mußte; selbst vorsorgliches, mehrfaches Auswaschen konnte die offensichtlich stattfindenden Zersetzungsvorgänge nicht unterbinden. Mit fortschreitender Extraktion veränderten die Auszüge gemeinhin ihr Aussehen: waren die ersten tief dunkelbraun und klar, so wurden sie nach etlichen Aufeinanderfolgen alsbald heller und trüb. Ebenso waren die mit Salzsäure gefällten Niederschläge der ersten 4 Extrakte feinflockig und schwarz, während die späteren in groben, weißlich-braunen Flocken anfielen. Doch handelt es sich nur zum Bruchteil um Silicate, wie der Aschegehalt bezeugt:

Extrakt	Aschegehalt des Niederschlags %
1	1,96
2	2,01
3	4,11
4	8,12
5	5,84
16—21	5,95

Wesentlich aufschlußreicher wäre der jeweilige Umfang an organischen Verunreinigungen, doch ist hierüber keine definitive Aussage möglich, weil für die amorphen Huminsäuren kein Reinheitskriterium existiert. Extraktionsverlauf, Färbung der Auszüge, Form und Farbe der Fällungen sprechen freilich dafür, daß es sich etwa vom 5. Extrakt an nicht mehr um Huminsäuren handelt, genauer ausgedrückt: um von Anbeginn vorhandene alkalilösliche, säurefällbare Stoffe — sondern um Sekundärprodukte, die durch längerwährende Laugeneinwirkung vornehmlich aus unzersetzten Pflanzenresten und höher kondensierten Humusstoffen des Torfes laufend neu entstehen. Wie anderweitige Versuche bezeugten, nimmt die Beständigkeit der extrahierten, säurefällbaren Substanz gegen Acetylbromid im Verlauf der mehrfachen Extraktion signifikant ab, ein Anhaltspunkt dafür, daß es sich zuletzt überwiegend um „labile Humusbestandteile" im Sinne der Bodenchemie handelt: Bei Flachmoortorf waren die aus den vereinigten Extrakten 1—4 ausgefällten Huminsäuren zu 79,4% in Acetylbromid unlöslich, der fällbare Anteil aus den zusammengefaßten Extrakten 5—9 nur zu 11,1%; bei Hochmoortorf betrugen die vergleichbaren Werte 75,5% und 26,6%.

Andere Methoden, die den Unterschied erhärten sollten, versagten hingegen: Die spektrale Absorption der Lösungen aus den jeweiligen Sammelniederschlägen differierte nur unwesentlich, gemessen an der natürlichen Streubreite von Huminsäurelösungen, die verschiedenem Ausgangsmaterial entstammten. Ebensowenig brachten Papierelektrophorese oder Papierchromatographie einschneidende Unterschiede zutage.

Wie schwierig die Abgrenzung dessen, was als *Huminsäuren* und was als *organische Verunreinigungen* zu gelten hat, vorderhand noch ist, wird damit erneut deutlich.

Folgerungen aus den Isolierungsversuchen für die analytische Bestimmung der Huminsäuren

Ich möchte zur analytischen Isolierung von Huminsäuren der mehrfachen Extraktion den Vorzug geben. Sie scheint am ehesten eine Scheidung von Huminsäuren und Begleitstoffen zu gewährleisten und sie rechtfertigt auch die Beendigung der Extraktion zu einem bestimmten Zeitpunkt: Unter den gewählten Bedingungen genügt im Prinzip eine 4malige Laugenbehandlung, um praktisch die gesamten, frei vorliegenden Huminsäuren zu erfassen. Eine zusätzliche 5. Extraktion erscheint jedoch angezeigt, zur visuellen Kontrolle, daß die Extraktion vollständig ist.

Diese Gesichtspunkte sind in der nachstehenden Arbeitsvorschrift berücksichtigt, wobei die Extraktionsbedingungen im einzelnen so gewählt sind, daß sie dem Ansatzverhältnis der bisherigen Konventionsmethode entsprechen.

Die Arbeitsvorschrift hat sich inzwischen bei zahlreichen Untersuchungen bewährt. Bisher war nur einmal, bei einem wenig zersetzten Flachmoortorf, der letzte Extrakt noch etwas stärker gelb gefärbt. Um die Verhältnisse nochmals grundsätzlich zu klären, wurde der Torf in einem Parallelansatz erschöpfend – 16mal – extrahiert. An alkalilöslichen säurefällbaren Stoffen fanden sich im Mittel bei

5 Extraktionen 20,02% i. Tr.
16 Extraktionen 21,30% i. Tr.

Berücksichtigt man, daß der durch 16fache Extraktion erhaltene Wert zweifellos Stoffe einschließt, die erst im Verlauf der längeren Alkalieinwirkung entstanden sind, dann dürfte der erste Werte dem tatsächlichen Gehalt an Huminsäuren entsprechen. Die Übertragung der Versuchsergebnisse auf breitere Basis erscheint damit gerechtfertigt.

Arbeitsvorschrift

Eine etwa 1 g Trockenmasse entsprechende Menge naturfeuchten Torfes wird in einem 100 ml-Zentrifugenglas mit 50 ml 1 n Salzsäure angeschlämmt und nach gutem Durchmischen einige Stunden, am besten über Nacht, stehengelassen. Hierauf wird der salzsaure Extrakt abzentrifugiert und der Rückstand 4mal mit je 40 ml Wasser ausgewaschen; Filtrat und Waschwässer werden verworfen. Den noch feuchten Rückstand versetzt man umgehend mit 40 ml 0,5%iger Natronlauge,

rührt eine $^1/_2$ Std kräftig durch und zentrifugiert anschließend den Extrakt ab. Der Rückstand wird in gleicher Weise noch 4mal mit Lauge ausgezogen. Der nach der letzten Extraktion verbleibende Rückstand wird noch 2mal mit je 40 ml Wasser ausgewaschen, dann verworfen.

Die anfallenden Extrakte zuzüglich des Waschwassers sammelt man in einem 400 ml-Becherglas und fällt die Huminsäuren durch tropfenweise Zugabe von 2 n Salzsäure. Gewöhnlich reichen 10 ml; der p_H-Endwert soll zwischen 1,5 und 2 betragen. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird der Inhalt des Becherglases portionsweise in ein bei 105° C konstant getrocknetes Zentrifugenglas übergeführt, wobei man die nach dem Zentrifugieren überstehende klare Flüssigkeit verwirft. Der Rückstand wird an der Zentrifuge 2mal mit je 40 ml 0,01 n Salzsäure unter gutem Aufrühren ausgewaschen, dann bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ein aliquoter Teil wird verascht, und der Aschegehalt, umgerechnet auf den Gesamtrückstand, in Abzug gebracht.

Vergleich mit der Konventionsmethode

In Tab. 3 sind die nach der neuen Arbeitsvorschrift erhaltenen Werte (2) den nach der Konventionsmethode erhaltenen Ergebnissen (1) gegenübergestellt.

Tabelle 3. *Gefundene Mengen an Huminsäuren nach der Konventionsmethode (1) und nach der neuen Arbeitsvorschrift (2)*

Untersuchungsmaterial und Herkunft	Huminsäuren, gefunden		Quotient 2:1
	(1) % i. Tr.	(2) % i. Tr.	
Hochmoortorfe			
Bernau (Rottauer Filze)	24,56	32,41	1,32
Gersfeld (Rotes Moor)	13,97	16,05	1,15
Kaltenbrunn (Aschenmoos)	28,88	36,40	1,26
Zwischenahn (Kayhauser Moor)	26,28	26,22	1
Zwischenahn (Kayhauser Moor)	27,39	32,15	1,17
Einbeck	17,88	20,29	1,17
Übergangsmoortorfe			
Holzhausen (Roth-Filz)	41,66	38,59	0,93
Peiting (Weiter Filz)	30,29	40,13	1,32
Reichenhall (Breitenmoos)	27,25	32,15	1,18
Flachmoortorfe			
Kirchdorf a. H. (Schweinfilze)	35,76	37,83	1,06
Wilhelmsdorf (Pfrunger Ried)	15,04	20,02	1,33
Waldtorf			
Carlsgrün (Fichtelgebirge)	26,93	31,17	1,16
Moorerde			
Neydharting	49,98	48,29	0,97

Ein bestimmtes Verhältnis der Werte zueinander ist nicht erkennbar. Die Differenzen stehen auch offensichtlich in keinem Zusammenhang mit der Art oder dem Zersetzungsgrad des Torfes.

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Huminsäuren ist in erster Linie eine Frage ihrer Isolierung. Einige Studien über den Extraktionsverlauf bei einmaliger und mehrfacher Extraktion sowie über den Einfluß der Lösungsmittelmenge, -konzentration und Einwirkungsdauer vermitteln hierzu neue Erkenntnisse und bilden die Grundlage für eine neue Arbeitsvorschrift an Stelle der bisherigen Konventionsmethode. An einigen Torfen werden die Ergebnisse beider Verfahren miteinander verglichen.

Literatur

[1] Geis, F.: Beiträge zur analytischen Bestimmung der organischen Bestandteile des Torfes. Diss. Univ. München 1939. — [2] Heinen, O. L.: Beiträge zur Kenntnis der Huminsäuren. Diss. Univ. München 1937. — [3] Hock, A.: Bodenkunde und Pflanzenernähr. **7**, 279 (1938). — [4] Nehring, K., u. R. Schiemann: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **57**, 93 (1952). — [5] Scheffer, F., R. Sunkel u. E. Welte: Naturwissenschaften **45**, 274 (1958). — [6] Soucı, S. W.: Die Chemie des Moores. Stuttgart: F. Enke 1938. — [7] Soucı, S. W. (mit Beiträgen von W. Benade): Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Pelloide. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/3, S. 256, 263. — [8] Soucı, S. W., u. K.-E. Quentin: diese Z. **141**, 1 (1954). — [9] Soucı, S. W., G. Sommer u. H.-E. Bisle: Fund. baln.-bioclim. (im Druck). — [10] Springer, U.: Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **6**, 312 (1938).

Dr. G. Sommer,
München 23, Leopoldstraße 175

Central Salt Research Institute, Bhavnagar (India)

Adaptation of the Bitartrate Method for the Estimation of Potassium in Sea Bittern

By
B. K. Shukla and D. J. Mehta

(Received June 3, 1960)

Several workers have attempted to work out the best conditions for the application of the bitartrate method for the estimation of potassium. The difficulties encountered in the bitartrate method are: (1) Slowness of precipitation, (2) incomplete precipitation of potassium bitartrate especially in presence of magnesium ions, (3) limitations of accuracy due to the slight solubility of potassium bitartrate in water. Meurice[2], using sodium hydrogen tartrate as precipitant found that it was necessary to leave the reactants together overnight. Clarke and Davidson[1] found that a considerable excess of sodium hydrogen tartrate was necessary for complete precipitation of potassium salt, especially in presence of magnesium sulphate. Too large an excess of sodium hydrogen

tartrate, is however, undesirable as a portion of it is likely to precipitate out in alcoholic mixture and this introduces error. These difficulties were overcome by Clarke and Davidson[1] by the use of a mixture of tartaric acid and sodium hydrogen tartrate as reagent, the precipitation of the bulk of the potassium salt from aqueous solution before the addition of alcohol and introducing a mechanical stirrer to improve the rate of crystallisation. The great advantage of the method is the rapidity with which the estimation could be carried out.

The estimation of potassium in marine bittern by the application of Clarke and Davidson's method did not yield reasonably accurate results obviously due to the presence of other salts such as sodium chloride, magnesium chloride and magnesium sulphate in relatively large quantities. A systematic study was therefore undertaken to find out the influence of each of these salts in the estimation of potassium and to standardise the conditions for the application of the bitartrate method for bittern.

Experimental

The *procedure* adopted for analysis was as follows: To a 25 ml portion of the solution in which potassium had to be determined, 15 ml of 0.38 m sodium hydrogen tartrate (20 ml when working with solutions containing Mg salts) and 5 ml of 20% tartaric acid solution were added. The mixture was stirred with a glass rod, incidentally scratching the sides of the beaker for 5 min. 65 ml of ethyl alcohol were then added drop by drop through a dropping funnel, keeping the mixture in the beaker continuously stirred, the addition being completed in 6 – 8 min. The stirring was continued thereafter for 2 – 3 min. Most of the precipitate settled down in 2 min after stopping stirring. It was then filtered through a gooch crucible fitted with an asbestos pad, previously washed free from all acid or alkali and treated with a few ml of alcohol. After the entire contents of the experimental beaker had been transferred to the crucible, the beaker was rinsed six times with 3 ml of portions of 2:1 alcohol water mixture and these washings passed through the precipitate in the crucible. The process of transferring the precipitate and washing occupied 10 to 12 min. The precipitate and the pad in the crucible were then transferred by means of a glass hook into a porcelain basin. The crucible was rinsed with boiling water, the rinsings falling into the porcelain basin containing the precipitate. A little more boiling water was added to the basin the contents of which were stirred well and titrated against standard decinormal sodium hydroxide using phenolphthalein as indicator. The potassium content was calculated from the titre value. The total time occupied in each estimation was, on an average, about 35 min.

Table 1

g KCl taken	g KCl found	% Error
0.1722	0.1700	— 1.30
0.2296	0.2271	— 1.09
0.2870	0.2839	— 1.07
0.3444	0.3413	— 0.68

Table 1 contains data obtained with solutions of pure potassium chloride. The results indicate the percentage of accuracy attainable with the method.

Influence of the Presence of Sodium Chloride, Magnesium Chloride and Magnesium Sulphate

The presence of upto 0.2 g of sodium chloride in 25 ml of a sample did not cause any additional error, but at higher concentrations, sodium hydrogen tartrate also precipitated. This could therefore be taken as the limiting concentration of sodium chloride.

The Table 2 gives the results of analysis of KCl solutions in presence of varying quantities of magnesium chloride and magnesium sulphate (in 25 ml of the sample).

These results show that with increasing concentration of magnesium sulphate, the results are lower, and that for reasonable accuracy, the quantity of magnesium sulphate in the analytical sample of 25 ml should be kept below 0.75 g.

Table 2

g Salt added	g KCl taken	g KCl found	% Error
$MgCl_2$			
0.19	0.2296	0.2272	— 1.05
0.39	0.2296	0.2275	— 0.93
0.78	0.2296	0.2272	— 1.05
1.18	0.2296	0.2272	— 1.05
1.96	0.2296	0.2275	— 0.93
$MgSO_4$			
0.25	0.2296	0.2276	— 0.9
0.50	0.2296	0.2267	— 1.26
0.50	0.2296	0.2271	— 1.07
0.75	0.2296	0.2256	— 1.74
0.75	0.2296	0.2256	— 1.74
1.00	0.2296	0.2224	— 3.13
1.50	0.2296	0.2168	— 5.6

The results in Table 3 with marine bittern in aliquot portions containing magnesium sulphate in concentrations greater than the limit mentioned above bear out the observations made above.

10 ml of sea bittern were diluted with water to 25 ml and the estimation was carried out as detailed earlier. The estimation of potassium in the samples was simultaneously carried out by the standard cobaltinitrite method for purposes of comparison and assessing the possible inaccuracy.

Table 3

Density of bittern	g Mg Salts in the aliquot taken for analysis	g KCl found		% Difference between the two methods
		by Cobaltinitrite method	by KHT method	
29.8° Bé	0.755 $MgSO_4$	(1) 0.2323	0.2295	— 1.23
	1.371 $MgCl_2$	(2) 0.2323	0.2291	— 1.4
32.8° Bé	1.008 $MgSO_4$	(1) 0.2973	0.2885	— 2.95
	1.851 $MgCl_2$	(2) 0.2973	0.2885	— 2.95
34° Bé	1.09 $MgSO_4$	(1) 0.3459	0.3342	— 3.27
	2.097 $MgCl_2$	(2) 0.3459	0.3342	— 3.27

In the light of these results, it was found desirable, for getting correct results, to dilute the bittern further, so as not to exceed the upper limit of magnesium sulphate concentration. The bittern was diluted 4 times

and 25 ml of the diluted solution were taken for each estimation. It can be seen form the results in Table 4 that if the concentration of magnesium sulphate in the 25 ml sample is kept below 0.7 g the maximum error is -1.0%. The sample taken for experiment (6) in Table 4 was mixed salt separating during solar evaporation of high density bittern. A solution of this salt was prepared and diluted suitably and 25 ml portions of the diluted solutions were taken for each analysis.

Methyl alcohol instead of ethyl alcohol was found suitable by Meurice[2] in his estimations. The present authors have also found that pure Methanol is equally satisfactory, as can be seen from the results shown in Table 4.

Table 4

Substance analysed		Quantities of other salts present in 25 ml of the diluted bittern taken for analysis	g KCl found		% Error	Alcohol used
			by Sodium cobaltinitrite method	by KHT method		
(1) Sea bittern 29.8° Bé	$MgSO_4$	0.4719		0.1441	−0.8	Ethyl alcohol
	$MgCl_2$	0.8569	0.1452	0.1435	−1.2	Ethyl alcohol
	NaCl	0.9631		0.1441	−0.8	Methyl alcohol
(2) Sea bittern 30.7° Bé. A part of magnesium sulphate was removed by chilling	$MgSO_4$	0.3066		0.1250	−0.78	Ethyl alcohol
	$MgCl_2$	1.418	0.1260	0.1250	−0.78	Ethyl alcohol
	NaCl	0.9951		0.1253	−0.58	Methyl alcohol
(3) Sea bittern 32.8° Bé	$MgSO_4$	0.629		0.1848	−0.53	Ethyl alcohol
	$MgCl_2$	1.157	0.1858	0.1845	−0.70	Ethyl alcohol
	NaCl	0.5418		0.1831	−1.44	Ethyl alcohol
				0.1845	−0.70	Methyl alcohol
(4) Sea bittern 34° Bé	$MgSO_4$	0.6851		0.2149	−0.62	Ethyl alcohol
	$MgCl_2$	1.311	0.2162	0.2149	—	Ethyl alcohol
	NaCl	0.409			−0.62	Ethyl alcohol
(5) Sea bittern 35° Bé	$MgSO_4$	0.6451		0.2560	−0.78	Ethyl alcohol
	$MgCl_2$	1.58	0.2580	0.2555	−0.98	Ethyl alcohol
	NaCl	0.2433		0.2560	−0.78	Methyl alcohol
(6) Mixed salt solution	$MgSO_4$	0.3032		0.1720	−0.76	Ethyl alcohol
	$MgCl_2$	0.0783	0.1743	0.1738	−0.30	Methyl alcohol
	NaCl	0.5458		0.1738	−0.30	Ethyl alcohol

These results, therefore, indicate that it is possible to get reasonably good results in the estimation of potassium in bittern by the bitartrate method, provided the precautions are taken regarding adjustment of magnesium sulphate concentrations. The method has the great advantage of being a rapid one—a simple estimation not taking more than 35 minutes while the cobaltinitrite method takes not less than 3 hours.

Acknowledgement. The authors wish to thank Dr. A. N. Kappanna, Assistant Director-in-Charge, Central Salt Research Institute, Bhavnagar for suggesting the problem and guidance.

References

[1] Clarke, L., and J. M. Davidson: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **3**, 324 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **90**, 309 (1932). — [2] Meurice, R.: Ann. Chim. anal. appl. **7**, 161 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **78**, 82 (1929).

B. K. Shukla,
Central Salt Research Institute, Waghavadi Road, Post Box Nr. 38, Bhavnagar (Saurashtra), India

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Eine Methode zur Tritiumbestimmung in Form von Wasserstoff in einem Bernstein-Ballentine-Zähler in der Proportionalzone beschreiben W. G. Verly, G. Hunebelle und G. Thomas[1]. Der Tritiumpartialdruck kann 500 mm erreichen, die Charge wird durch Methan bis zu einem Druck von etwa 760 mm Hg aufgefüllt. Man verwendet zur Messung eine Anodenspannung von 4500 Volt unter der Bedingung, daß der Wasserstoffdruck nicht unter 50 mm sinkt, und daß der Gesamtdruck höchstens um 10 mm von seinem Maximalwert (760 mm) abweicht. Bei der Untersuchung einer Verbindung wird diese im Sauerstoffstrom verbrannt und das Verbrennungswasser zu Wasserstoff reduziert (vgl. das folgende Referat). Die spezifische Aktivität läßt sich mit einer bestimmten Formel errechnen. Kontamination wurde nie beobachtet. Die Zählung ist quantitativ, der Fehler $\pm 2\%$. — Sonstige Bedingungen: Zählrohr von Tracerlab; unterer Diskriminator bei 50, oberer bei 200; kurzes Kabel zwischen Zählrohr und Verstärker; Inhalt des Rohres 94 ml, des Kathodenzylinders 82 ml; 4,40 μMol Wasserstoff, wenn das Rohr bei 25° C und einem Hg-Druck von 1 mm gefüllt wird. Das Tritium, ein schwacher β-Strahler, hat 227 Zerfälle/min/μMol ($\pm 7\%$) und eine spez. Aktivität von 1040 Zerfällen/min/mm Hg bei 25° C. Die im Kathodenzylinder gemessene Aktivität des Wasserstoffs ist 236 Zerfälle/min/μMol, die Ausbeute also 104 ($\pm 10\%$).

In einer weiteren Mitteilung beschreiben P. A. Ciccarone, G. Thomas und W. G. Verly[2] *die Bestimmung von Tritium in einem Proportionalzähler und die Herstellung der Proben dazu.* Die *organischen Tritiumverbindungen* werden im reinen Sauerstoffstrom verbrannt, und das Verbrennungswasser wird in ein Rohr mit Magnesium-Drehspänen zur Reduktion im Vakuum geleitet; das Rohr wird luftdicht verschlossen und 1 Std lang auf 550° C erhitzt, wobei das Wasser zu Wasserstoff reduziert und dieser dann in einem Proportionalzählapparat in Gegenwart von Methan gemessen wird. Weder die Verbrennungsapparatur noch die Magnesium-Drehspäne dürfen eine Spur Wasserstoff oder ein anderes Gas enthalten, damit die Messung der spezifischen Aktivität des Reduktionswasserstoffs (nach W. G. Verly, G. Hunebelle und G. Thomas[1]) direkt zur Berechnung der Tritiumkonzentration in der organischen Verbindung dienen kann. Versuche, die Reduktion mit Zink bei 410° C vorzunehmen, brachten kein befriedigendes Ergebnis, da beim Erhitzen von Zink, auch auf 640° C, immer noch Gasspuren beobachtet wurden. Die Reduktion von Tritiumwasser, das eine spezifische Aktivität von 23,8 Zerfällen,

min/μMol ($\pm 7\%$) hat, führt bei 25° C zu Wasserstoff mit einer Aktivität von 103,7 $\pm$ 1,2 bzw. 103.6 $\pm$ 1,0 Zerfälle/min/mm Hg. Die Messung von Tritium-1,4-Butandiol-dimethylsulfonat im Zählrohr ergab einen mittleren Wert für d/min/mm zu 148,9 und eine mittlere Abweichung von 1,5%.

[1] Nukleonik **1**, 325—329 (1959). Univ. Lüttich und Centre Belge Energie Nucl. (Belgien). — [2] Nukleonik **1**, 329—332 (1959). LISELOTT JOHANNSEN

Die spektralphotometrische Endpunktsbestimmung bei der Wasserbestimmung nach Karl Fischer untersuchten K. R. CONNORS und T. HIGUCHI[1]. Verff. fanden, daß sich Wassergehalte in methanolischen Lösungen von weniger als 0,01% mit einer Genauigkeit von 0,0003% bestimmen lassen, wenn ein Spektralphotometer mit Titrationseinrichtung benutzt wird[2]. — *Ausführung.* 30 – 50 ml der Lösung werden in das trockene Titrationsgefäß gegeben, während der Titration wird ein trockener Luftstrom in den Kolben geleitet. Die Karl Fischer-Lösung wird in 0,1 ml-Schritten zugegeben. Nach jeder Zugabe wird der Rührer abgestellt und bei 525 nm die Absorption gemessen. 3—4 Punkte vor und 5—6 Punkte nach dem Endpunkt werden aufgezeichnet. Der Endpunkt ergibt sich durch Extrapolation. Ebenso wie die Volumenveränderung vernachlässigt werden kann, ist eine Rücktitration möglich.

[1] Chemist-Analyst **48**, 91—92 (1959). Univ. Madison, Wisconsin (USA). — [2] REHM, C., J. I. BODIN, K. A. CONNORS u. T. HIGUCHI: Analyt. Chemistry **31**, 483 (1959). R. ELLMER

Eine Schnellmethode zur Lithiumbestimmung neben Aluminium arbeiteten L. GIUFFRÈ und F. M. CAPIZZI[1] aus. Sie ist bei jedem beliebigen Li/Al-Mengenverhältnis anwendbar und liefert sehr genaue Resultate. — *Ausführung.* Entspricht das molare Verhältnis Li/Al $\geqslant$ 3,5, so schickt man die wäßrige, neutrale oder schwach saure 0,1 m Lösung von Lithium- und Aluminiumsulfat durch eine Anionenaustauschersäule (14 cm hoch, 2 cm $\varnothing$) aus Amberlite IRA-400 (entsprechend einer Kapazität von 60,5 mÄqu) in Form der freien Base. (Das Harz wird vorher mit etwa 300 ml gesätt. Monokaliumcitrat- oder 0,1 m ÄDTA-Lösung behandelt und mit Wasser gewaschen.) Hierauf wäscht man die Säule mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers. Das Eluat titriert man mit 0,1 n Salzsäure zur Ermittlung des Lithiums. Das in der Harzsäule verbliebene Aluminium eluiert man mit wäßriger 5%iger Natronlauge und bestimmt es colorimetrisch mit 8-Hydroxychinolin. — Falls Li/Al $<$ 3,5, bringt man die neutrale oder schwach saure, etwa 0,1 m Lösung der zu untersuchenden Lithium- und Aluminiumsulfatlösung auf die Anionenaustauschersäule (wie vorher), die man aber zuvor mit 300 ml einer wäßrigen 0,1 m Monokaliumcitrat- oder 0,1 m Dinatriumäthylendiamintetraacetatlösung behandelt und mit dest. Wasser bis zur schwach sauren Reaktion der Waschflüssigkeit wäscht. Unter diesen Bedingungen bleibt das Aluminium quantitativ komplex an das Harz gebunden. Anschließend läßt man dieses Eluat durch die vorgeschriebene Austauschersäule laufen und titriert ebenso. Das Aluminium eluiert man in ebenfalls schon angegebener Weise.

[1] Ann. Chimica **49**, 1414—1419 (1959). Politechn. Mailand (Italien).
H. FREYTAG

Die arsenometrische Bestimmung von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-ionen nebeneinander ist nach A. S. KISS[1] dadurch möglich, daß Kupfer(II)-ionen mit Alkalitartrat einen bei p_H 6,5 beständigen inneren Komplex bilden und Jod daher die Kupfer(I)-ionen quantitativ oxydiert. In der austitrierten Lösung bestimmt man nach dem Ansäuern den Gesamtkupfergehalt jodometrisch. Der Kupfer(II)-gehalt

ergibt sich aus der Differenz. — *Ausführung.* Man versetzt 10 ml 0,1 n Jodlösung mit 10 ml 1 m Kaliumnatriumtartratlösung, gibt 10 ml der Kupferlösung (5 bis 40 mg Cu^{I}) hinzu und macht sofort mit Schwefelsäure schwach sauer. Nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung und noch 1 g im Überschuß wird das unverbrauchte Jod mit 0,1 n Arsenigsäurelösung gemessen. Es ergibt sich so die Menge von Kupfer(I). Die titrierte Lösung wird nun zur Zersetzung des Kupferkomplexes mit 20%iger Schwefelsäure angesäuert. Nach Zugabe von 5 ml Rhodanid-Jodidlösung (6 g Kaliumjodid + 50 g Kaliumrhodanid in 1 l) titriert man mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung die gesamte Kupfermenge. Ist die Kupfermenge kleiner als 5 mg, verwendet man 0,01 n Maßlösungen oder arbeitet mit Mikrobüretten.

[1] Magyar. Kémikusok Lapja **14**, 497—499 (1959) [Ungarisch]. Borsodi Vegyi Kombinát. J. Plank

Die Anwendung von Fluoresceinkomplexon (Calcein) als Indicator bei der komplexometrischen Bestimmung von Kupfer und Mangan erprobten F. Vydra, R. Přibil und J. Körbl[1]. Während bei höheren p_H-Werten, bei denen der Indicator allein nicht fluoresciert, Ca, Sr, Ba und Mg eine intensive Fluorescenz hervorrufen, wird bei p_H-Werten unter 11 die Fluorescenz durch Zn und Cd erhöht, durch Fe, Bi, Mn, Pb, Cu, Ni, Co u. a. gelöscht. Diese Reaktionen lassen sich jedoch bislang nur bei Mn und Cu verwerten. Der p_H-Wert bei der Titration muß so liegen, daß die Eigenfluorescenz des Indicators noch wirkt (8—11), auf der anderen Seite die Verdrängungsreaktion hinreichend schnell ablaufen kann, was bei Cu zwischen 10—11 und bei Mn zwischen 7,5—11 der Fall ist. — *Arbeitsvorschrift. Manganbestimmung bei* p_H 8. Die schwach saure Lösung mit 3—51 mg Mn^{II} wird mit einer kleinen Menge Hydroxylamin und Triäthanolaminhydrochlorid sowie je 100 ml Lösung mit 3 ml Pyridin oder 10 ml 1 m Ammoniumacetatlösung, mit der nötigen Menge Indicator und soviel Ammoniak (1:1) versetzt, bis die gelbgrüne Fluorescenz ganz verschwindet. Dann wird mit 0,05 m ÄDTA-Lösung titriert, bis die gelbgrüne Fluorescenz scharf auftritt. Der p_H-Wert der Lösung läßt sich auch gegen Phenolphthalein einstellen, die Rosafärbung stört nicht. Die mittlere Abweichung beträgt ± 0,09 mg Mn. Mg stört ab 5 mg. — Bei der *Manganbestimmung bei* p_H 11 wird kein Pyridin bzw. Ammoniumacetat, sondern je 100 ml Lösung werden 5 ml Ammoniak (1:1) zugesetzt. Hier beträgt die mittlere Abweichung ± 0,05 mg Mn. Die Titration ist bei Anwesenheit von Eisen und Aluminium möglich, wenn man mehr Indicator anwendet und die Lösung senkrecht zum einfallenden Tageslicht betrachtet. Sind 10—40 mg Co, Cu, Ni, Cd, Zn anwesend, so können sie mit Kaliumcyanid maskiert werden. Die mittlere Abweichung beträgt dann ± 0,06 mg Mn. — *Kupferbestimmung.* 3—63 mg Cu werden in ammoniakalischer Lösung (5 ml Ammoniak [1:1] auf 100 ml Lösung) bis zur intensiv gelbgrünen Fluorescenz mit 0,05 m ÄDTA-Lösung titriert. Die mittlere Abweichung beträgt ± 0,09 mg Cu. Alle Metalle, die bei p_H 10—11 mit ÄDTA feste Komplexe bilden, stören, ebenso Co, Ni, Ca und Mg.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2623—2627 (1959). Akad. Wiss., Forsch.-Inst. Pharmacie Biochemie, Prag (ČSR). R. Ellmer

Silber. *Die Bestimmung kleiner Silbermengen* durch Elektrolyse mit einer Quecksilberkathode gelingt nach S. Hirano und A. Mizuike[1] nur in reinen schwefelsauren Silberlösungen. Sind *Kupfer* und *Eisen* vorhanden, versagt die Methode, da diese beiden Metalle sich ebenfalls an der Quecksilberkathode abscheiden. — Die Verff.[1] verwenden deshalb Quecksilberkügelchen als Sammler, die Silber aus schwefelsaurer oder ammoniakalischer Lösung als Amalgam aufnehmen,

wenn die Lösung mit einem Magnetrührer stark gerührt wird. Dabei werden Cu oder Fe nicht abgeschieden. Das erhaltene Silberamalgam wird bei 350° C im Stickstoffstrom vom Quecksilber befreit, das zurückbleibende Silber gelöst und photometrisch mit *p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin* bestimmt. — Die radiochemische Überprüfung mit dem Silberisotop ^{110m}Ag ergab eine Ausbeute von 95% der Theorie.

[1] Jap. Analyst 8, 746—749 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokio (Japan). G. Denk

Die maßanalytische Silberbestimmung mit Kaliumjodid[1] beschreiben S. V. Suryanarayana, A. K. Bose und H. N. Das Gupta[2]. Die 0,1 n Kaliumjodidlösung wird zur besseren Haltbarkeit mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und gegen Silbernitrat eingestellt. Die silberhaltige Probe wird mit 20 ml Schwefelsäure (1:5), 2 ml 20%iger Wasserstoffperoxydlösung und 2 ml Stärkelösung versetzt. Der Endpunkt der Titration wird durch Blaufärbung angezeigt. Kupfer, Zink, Arsen, Antimon, Eisen(III), Blei, Oxalat, Nitrat, Nitrit und Sulfat stören nicht. Nur zweiwertiges Quecksilber stört durch seine Reaktion mit Jodid. Bei Anwesenheit von Kupfer(II), Eisen(III) und NO_2^- unterbleibt der Zusatz von Wasserstoffperoxyd. Die Methode kann für die Silberbestimmung in Erzen, Legierungen usw. benutzt werden. Bei silberhaltigem Blei werden 5—10 g mit Salpetersäure (1:1) auf einem Wasserbad gelöst. Dann wird das Blei mit Schwefelsäure (1:2) ausgefällt, abfiltriert und gewaschen. Nach der Zugabe von Wasserstoffperoxyd und Stärke wird mit 0,1 n Kaliumjodidlösung wie oben beschrieben titriert.

[1] Siehe auch Suryanarayana, S. V., A. K. Bose u. H. N. Das Gupta: J. Indian chem. Soc. **35**, 528 (1958); vgl. diese Z. **168**, 360 (1959). — [2] Indian J. appl. Chem. **22**, 119—121 (1959). School Mines a. appl. Geol., Dhanbad (Indien). R. Ellmer

Silber läßt sich nach Y. Israel und A. Vromen[1] auch *neben Kupfer und einer Reihe weiterer Elemente polarographisch* in folgender Weise *bestimmen*. Die Silberlösung wird zunächst mit 1 ml 1 n Schwefelsäure und so viel Cu^{II} versetzt, daß dessen Konzentration mindestens 100 mg/l beträgt. Nach Zugabe von 0,5 ml 10%iger Natriumsulfitlösung wird auf 15—20° C abgekühlt (Reduktion von Au^{III}, Pt^{IV}, V^{V} und Cr^{VI} unter Vermeiden einer Silberabscheidung) und mit so viel konz. Ammoniak versetzt, daß eine 0,5 m Lösung entsteht. Durch Zugabe von 2,5 ml 5 m Ammoniumchloridlösung, 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung (in 0,05%iger Salzsäure) und 5,0 ml 10%iger Natriumsulfitlösung wird Kupfer zum Komplex gebunden, der dann mit 0,1 m Kaliumcyanidlösung titriert wird. Nach Zugabe eines Cyanidlösungsüberschusses von 1,0—2,5 ml wird auf 50 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird dann polarographiert, indem einfach der Diffusionsstrom bei —0,2 V gegen die Bodenelektrode (—0,6 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode) mit einem Handpolarographen vermessen und um den Grundstrom korrigiert wird. Mn, Cd, Zn, Pt, V, Cr, Au, Pd, Ni, Fe, Pb, As, Sn, In und Mo in Gehalten von 200 mg/l (Mn und Zn von 500 mg/l, Cd von 1500 mg/l) beeinflussen unter diesen Bedingungen den Diffusionsstrom der Silberstufe nicht. Co darf höchstens mit 10 mg/l vorhanden sein. Die Silberstufe fällt zusammen mit der des Thalliums, welches nach dieser Methode in Abwesenheit von Silber ebenfalls bestimmt werden kann. Ag-Gehalte von 10^{-4} bis $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m werden auf $\pm 0{,}7\%$, Gehalte von 10^{-5} bis $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m mit einem mittleren Fehler von $\pm 1{,}5\%$ erfaßt. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei $5 \cdot 10^{-6}$ m (Fehler $+5\%$).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1470—1473 (1959). Israel Mining Ind., Haifa (Israel). K. Cruse

Die polarographische Bestimmung von Gold beschreiben M. B. Bardin und V. S. Temjanko[1]. Verff. verwenden eine Platin-Mikroscheibenelektrode (siehe Abb. 1) (Oberfläche 0,78 mm², 800 U/min) und als Anode ein Platinblech (400 mm²) oder eine gesätt. Kalomelelektrode oder Quecksilber. Als Leitsatz dient eine 0,1 bzw. 1,0 n KCl-Lösung. Das Halbstufenpotential für die Reduktion des $[AuCl_4]^-$-Komplexes liegt bei $+0{,}6$ V (gegen gesätt. Kalomelelektrode). Die Polarogramme weisen gut auswertbare Stufen auf, deren Höhe im Bereich von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-6}$ Mol Au/l der Konzentration proportional ist. Die Platinelektrode wird nach einer Anzahl von Messungen in Königswasser oder einfach durch Abschmiergeln gereinigt. Mit der so gereinigten Kathode müssen 2—3 Polarogramme aufgenommen werden, ehe die Messungen für quantitative Zwecke zu verwerten sind. Der Fehler beträgt ± 2—3% in den angegebenen Konzentrationsgrenzen. Die Auswertung kann an Hand einer Eichkurve oder nach der Zusatzmethode erfolgen.

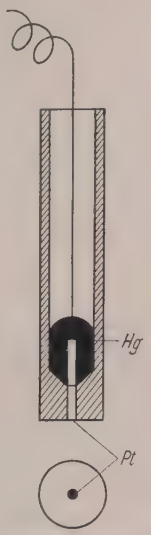

Abb. 1. Platin-Mikroscheibenelektrode nach Bardin u. Temjanko

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 677—681 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staats-Univ. Kischinev (UdSSR).

H. Wunderlich

Zur Abtrennung von Berylliumspuren aus Gemischen mit dem 12000fachen Überschuß an *Eisen(III)*, *Aluminium*, *Magnesium*, *Mangan(II)*, *Quecksilber(II)*, *Cadmium*, *Zink*, *Kupfer* und *Vanadium(II)* verwenden Z. Šulcek, J. Michal und J. Doležal[1] die schon früher beschriebene *Silicagelsäule*[2]. Man adsorbiert das Beryllium als kolloidales Hydroxyd aus wäßriger Lösung von p_H 4,5—9,5 in Gegenwart von ÄDTA, extrahiert mit verd. Salzsäure und bestimmt es anschließend *fluorimetrisch mit Morin*. Diese Bestimmung wird auch von Phosphat, Oxalat, Tartrat, dem 100fachen Überschuß an Titan und bei Adsorption aus alkalischer Lösung von Fluorid nicht gestört. Das Verfahren eignet sich zur *Mineralwasseranalyse*. — Die Arbeitsvorschrift soll später mitgeteilt werden.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 283—284 (1960). Inst. Erzforschg., u. Univ. Prag (ČSR). — [2] Šulcek, Z., J. Michal u. J. Doležal: Collect. czechoslov. chem. Commun. **14**, 1815 (1959); vgl. diese Z. **174**, 380 (1960).

Klaus Brodersen

Magnesium. H. Gotô und E. Sudô[1] beschreiben eine *flammenphotometrische Methode zur Magnesiumbestimmung*. — *Arbeitsvorschrift*. Zu 1—2 ml Probenlösung, die 50—100 μg Magnesium enthält, werden 2 ml einer 2%igen äthylalkoholischen Oxinlösung gegeben, die Lösung wird mit Ammoniak (1:1) basisch gemacht und auf 10 ml Volumen gebracht. Das Magnesium wird mit 10 ml Methyl-Isobutylketon extrahiert und in der organischen Phase flammenphotometrisch durch Ausmessen der Magnesiumlinie 285,2 nm bestimmt. Zur Anregung dient eine Knallgasflamme mit 1,82 atü Sauerstoff- und 0,175 atü Wasserstoffdruck. Die Verff. benutzen ein Beckman DU-Spektralphotometer mit einer Spaltbreite von 0,2 mm. Eine Untersuchung des Einflusses möglicher Störelemente ergab, daß bei Magnesiumkonzentrationen von 50 μg Gehalte bis zu 1 mg der Elemente Wismut, Cadmium, Kobalt, Blei, Mangan, Nickel, Zink, Calcium, Eisen und Phosphor ohne Einfluß bleiben. Kupfer kann bis zu 500 μg und Aluminium bis zu 100 μg enthalten sein. Soll *Magnesium in Aluminiummetall* bestimmt werden, so schlagen die Verff. vor, das

Magnesium mit Eisen als Spurenfänger in 10%iger Natronlauge zu fällen, den Niederschlag abzufiltrieren, zu lösen und nach der oben angegebenen Behandlung flammenphotometrisch zu bestimmen. Die Verff. erzielen mit dieser Methode eine um den Faktor 40 bessere Nachweisempfindlichkeit gegenüber dem Nachweis aus wäßriger Lösung.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 355—359 (1959). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. F. Rosendahl

Das System Magnesium—Bissalicylidenäthylendiamin ($HOC_6H_4-CH=N-CH_2-CH_2-N=CH-C_6H_4OH$) wurde von Ch. E. White und F. Cuttitta[1] mit dem Ziel einer *fluorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Magnesium* untersucht. In N,N'-Dimethylformamid, welches durch Isobutylamin schwach alkalisch gestellt ist, bilden die beiden Komponenten eine gelbe Komplexverbindung im Molverhältnis 1:1, die bei der Bestrahlung mit UV-Licht von 355 nm blau fluoresciert. Das Emissionsmaximum liegt bei 439 nm. Mit dem Verfahren können noch $7 \cdot 10^{-6}$ µMol Mg/ml ermittelt werden. Be^{2+}, In^{3+}, Zn^{2+}, UO_2^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Sn^{4+}, Pb^{2+}, Fe^{3+} und Cu^{2+} stören. — *Ausführung.* Die wasserfreie Lösung von $MgCl_2$ in Dimethylformamid mit höchstens 0,015 µMol Mg versetzt man mit 1 ml Dimethylformamid, welches 0,5 µMol Bissalicylidenäthylendiamin enthält, ferner mit 0,1 ml einer 0,5 m Lösung von Isobutylamin in Dimethylformamid, verdünnt mit Dimethylformamid auf 10 ml, mischt und mißt die Fluorescenz. — Das *Reagens* wird nach D. C. Freeman und C. E. White[2] dargestellt, indem man 20 g einer 70%igen Lösung von Äthylendiamin in Benzol am Rückflußkühler kocht, bis das gesamte Wasser entfernt ist, dann 49,2 g Salicylaldehyd hinzugibt und weiterhin 1 Std unter Rückfluß kocht. Das beim Abkühlen auskristallisierende Produkt wird noch 2mal aus Methanol umkristallisiert (FP 124—125° C).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2083—2087 (1959). Univ. Maryland, College Park, Md. (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **78**, 2678 (1956). G. Denk

Die *spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Magnesium als Bissalicylidenäthylendiaminkomplex* beschreiben F. Cuttitta und Ch. E. White[1] in einer anschließenden Arbeit. In N,N'-Dimethylformamid, welches mit etwas Isobutylamin alkalisch gemacht ist, liegt das Absorptionsmaximum des Chelatkomplexes bei 355 nm. Mit einer 5 cm-Küvette lassen sich noch $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ µg Mg/ml bestimmen. Die Fehler liegen unter 1%. — *Ausführung.* Die wasserfreie Lösung von $MgCl_2$ in Dimethylformamid mit höchstens 0,2 µMol Mg versetzt man mit einer Lösung von 1 µMol Bissalicylidenäthylendiamin in Dimethylformamid und 0,25 ml einer 0,5 m Lösung von Isobutylamin in Dimethylformamid, verdünnt mit Dimethylformamid im Meßkolben auf 25 ml und mißt die Lichtabsorption nach 15 min in einer 5 cm-Zelle bei 355 nm gegen Dimethylformamid. — Bei Verwendung einer 1 cm-Zelle gibt man 2,5 µMol Reagens zur Probelösung, die bis zu 1 µMol Mg enthalten kann.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2087—2090 (1959). Univ. Maryland, College Park, Md. (USA). G. Denk

Über die volumetrische Bestimmung von Quecksilber(I)-verbindungen mit alkalischem Permanganat berichten I. M. Issa, M. Hamdy und A. el Hadidy[1]. Das Quecksilber(I)-salz wird quantitativ zu HgO oxydiert, und zwar vermischt man aliquote Teile der Hg_2^{2+}-Lösung mit einer bekannten Menge überschüssigem alkalischem Permanganat mit oder ohne Zusatz von Tellursäure. Dann gibt man einen Überschuß kalter, saurer Eisen(II)-salzlösung zu und titriert das überschüssige Fe^{2+} mit Kaliumpermanganat zurück. Die Ergebnisse dieser alkalischen

Permanganatmethode stimmen mit denen der sauren Permanganatmethode mit Fluorid nach Issa überein. Der Vorteil der ersten Methode ist der, daß sie auch auf höhere Quecksilber(I)-Konzentrationen, z. B. etwa 2 mÄqu Hg_2^{2+}, anwendbar ist, im Gegensatz zu der sauren Bestimmung, die nur bis 1,07 mÄqu Hg_2^{2+} erfolgreich ist. Beim Arbeiten mit einem Permanganatüberschuß dauert die ganze Umsetzung nur 5 min. — *Ausführung.* a) 10—20 ml $KMnO_4$-Lösung (0,0997 oder 0,165 n) werden mit so viel 5 n Natronlauge vermischt, daß die Lösung nach Zugabe des Quecksilber(I)-salzes 0,5 –1 n hinsichtlich ihres Alkaligehaltes ist. Dann gibt man eine 0,076 –1,966 mÄqu enthaltende Quecksilber(II)-salzlösung unter dauerndem Schütteln zu und läßt 5 –15 min stehen. Danach gießt man das Gemisch in überschüssige angesäuerte Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung bekannten Gehaltes, so daß die endgültige Lösung etwa 1 n schwefelsauer ist, und titriert das überschüssige Eisen(II) mit einer Kaliumpermanganat-Standardlösung zurück. — b) In einer anderen Probe wird 0,1 g Tellursäure zu der Kaliumpermanganatlösung vor dem Vermischen mit dem Alkali und der Quecksilber(I)-salzlösung gegeben; weitere Reaktion wie unter a).

[1] Egypt. J. Chem. **2**, 59—65 (1959). Fac. Sci., Cairo Univ. (Ägypten).

Liselott Johannsen

Eine polarographische Methode zur Schnellbestimmung von geringen Quecksilber(II)-gehalten hat Y. Israel[1] ausgearbeitet[2]. — *Vorschrift.* Gearbeitet wird in einer Grundlösung, die 2 m ist an Natriumchlorid, 0,15 m an Natriumsulfit und die 0,01% Gelatine enthält. Bei Anlegen eines Potentials von —0,4 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode ist dann der an der Quecksilbertropfelektrode ($m^{2/3}t^{1/6}$ = 2,471 $mg^{2/3}$ $sec^{1/2}$) gemessene und um den Grundstrom korrigierte Diffusionsstrom in $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen von $HgCl_2$ der Konzentration proportional. Erst bei Gehalten von weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ m steigt der Fehler der Analyse von ± 0,7% auf bis zu ± 8% an. — Mit der gleichen Fehlerbreite verwendbar sind auch Grundlösungen aus Kaliumchlorid (0,5 m) mit dem gleichen Gelatine- und Sulfitgehalt, und aus Ammoniak-Ammoniumchlorid (0,5 m bzw. 0,25 m), ferner eine 0,6 m Natriumsulfitlösung mit 0,01% Gelatine. Bei zwei weiteren geprüften Grundlösungen liegt der Fehler etwas höher (± 0,8%).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1473 –1475 (1959). Israel Mining Ind., Haifa (Israel). — [2] Siehe auch Y. Israel und A. Vromen, Analyt. Chemistry **31**, 1470 (1959); vgl. diese Z. **176**, 362 (1960).

K. Cruse

Aluminium. E. Pungor und E. E. Zapp[1] haben nach eingehenden Versuchen festgestellt, daß Aluminium rasch und zuverlässig *mit dem Hochfrequenztitrimeter* nach E. Pungor[2] bestimmt werden kann, wenn die angesäuerte Al-Lösung zunächst mit einem bekannten Überschuß an Bariumhydroxydlösung versetzt und dann mit Essigsäure zurücktitriert wird. Der vorhandene Säure- und Sulfatgehalt wird bei dieser Titration sofort bestimmt, dann erst der so bemessene Überschuß zugesetzt, daß alles gefällte Aluminiumhydroxyd gelöst ist. Chloridhaltige Lösungen können schnell, sulfathaltige Lösungen müssen langsamer (3—4 min je Zugabe) titriert werden. Die Lösungen müssen natürlich CO_2-frei gehalten werden. Endpunkt ist die Aluminatlösung (Al : Hydroxyd = 1 : 4). In Aluminiumbromidlösungen wird ein mit dem Al-Gehalt (bis zu 13,5 mg) bis zu 1,5% steigender mittlerer Fehler festgestellt. In Sulfatlösungen (1 –5,7 mg Al) liegt der mittlere Fehler bei —0,4 bis —3,4%, bei geringen Gehalten (1,15 mg Al) sogar bei bis zu + 13%. **Ein Eisengehalt erhöht die Fehler.**

[1] Egypt. J. Chem. **2**, 81—89 (1959). L. Eötvös Univ., Budapest (Ungarn). — [2] Diese Z. **154**, 1 (1957). — Fabrikat der Fa. Meovill, Budapest; Frequenz 130 MHz.

K. Cruse

Zur raschen Bestimmung von Aluminium und Titan führen L. Giuffrè und F. M. Capizzi[1] die beiden Metalle mit Wasserstoffperoxyd und ÄDTA in Aluminium-ÄDTA- und Titan-aquoperoxo-ÄDTA-Komplexe über. Gibt man die Lösung dieser Verbindungen über einen Kationenaustauscher, so wird nur Aluminium adsorbiert, welches mit 4 n Salzsäure wieder eluiert werden kann. Das Eluat wird mit einem Überschuß an ÄDTA-Lösung versetzt und mit Fe^{3+}-Lösung potentiometrisch zurücktitriert. Ein aliquoter Teil der Ausgangslösung wird ebenfalls mit einem Überschuß an ÄDTA-Lösung versetzt und mit Fe^{III} zurücktitriert, wobei die Summe an Al und Ti erhalten wird. — *Ausführung.* Die schwefelsaure Probelösung versetzt man mit 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und 0,1 m ÄDTA-Lösung (Dinatriumsalz), stellt etwa p_H 2 ein, läßt die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min durch eine Austauschersäule (Dowex 50X8; 1×20 cm) fließen und wäscht mit Wasser nach. Man eluiert mit 150 ml 4 n Salzsäure, raucht das Eluat mit 1—2 ml konz. Schwefelsäure und Salpetersäure ab, nimmt mit Wasser auf, gibt einen geringen Überschuß an 0,1 m ÄDTA-Lösung und 10 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung hinzu und titriert mit einer 0,01 m Lösung von Eisenalaun unter potentiometrischer Endpunktsanzeige zurück. — In einem anderen Teil der Probelösung verkocht man das Wasserstoffperoxyd, fügt einen geringen Überschuß an ÄDTA-Lösung hinzu und stellt mit Ammoniumacetatlösung p_H 5 ein. Durch potentiometrische Rücktitration des ÄDTA mit Fe^{3+}-Lösung erhält man die Summe an Aluminium und Titan.

[1] Ann. Chimica **49**, 1834—1843 (1959). Istituto di Chim. Ind. del Politecnico Mailand (Italien). G. Denk

Über eine Bestimmung von Cer(III)-oxalat berichten A. Glasner und M. Steinberg[1]. Die Lanthanide können von den übrigen Elementen durch Fällung als wasserhaltige Oxalate in saurem Medium abgetrennt werden; sie liegen dann ebenso wie Cer 3wertig vor und können entweder durch Titration mit Kaliumpermanganat oder durch Calcinierung bestimmt werden. Die Titration mit Permanganat liefert immer höhere Cerresultate als das Calcinierungsverfahren, und gegen Ende der Titration färbt sich die Lösung infolge der Bildung von 4wertigem Cer gelb. Es wird daher vorgeschlagen, das Ceroxalat vor der Analyse in seine Bestandteile zu trennen und einerseits das Oxalat im Filtrat störungsfrei zu titrieren, andererseits das Ceroxyd-Hydrat bei 900° C und guter Luftzufuhr im Muffelofen zu glühen: $6\ OH^- + [Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot n H_2O]$ fest $\rightarrow [Ce_2(OH)_6 \cdot n H_2O]$ fest $+ 3 C_2O_4^{2-}$. Die Titrations- und Calcinierungsergebnisse stimmen vollständig überein; so ergab die Calcinierung von $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot n H_2O$ 49,2% CeO_2, die Calcinierung von $Ce_2(OH) \cdot n H_2O$ 49,3% CeO_2 und die Titration 49,2% CeO_2. — *Ausführung.* Das Cer(III)-nitrat wird in 500 ml 0,15 n Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und auf 60° ± 2° C gehalten, während 1 m Oxalsäure unter ständigem Rühren tropfenweise zugegeben wird. Nach der vollständigen Fällung wird die Lösung noch 2 Std auf 60° C gehalten, dann filtriert, mit dest. Wasser und anschließend mit 95%igem Äthanol und Äther ausgewaschen, getrocknet und gewogen; dann setzt man eine 15%ige NaOH-Lösung zu und extrahiert das Gemisch 1 Std lang, filtriert das Cerhydroxyd-Hydrat ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und titriert mit Kaliumpermanganat. Das feste Hydroxyd wird bei 900° C geglüht und als gelbes Oxyd CeO_2 gewogen. Der Wassergehalt des Oxalates betrug etwa 8,5 Mol.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1922 (1959). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). Liselott Johannsen

Thorium. Nach A. Basiński und M. Lango[1] kann Thorium mit Kalium-(Natrium- oder Lithium-)cyanoferrat(II)-lösung potentiometrisch scharf titriert werden. Der ausfallende Niederschlag hat, wie schon G. J. Narain und B. Abani[2]

gefunden haben, die Zusammensetzung $ThFe(CN)_6$. Bei Anwendung von 0,02 bis 0,54 g Th in einem Titrationsvolumen von 25 ml und 0,04—0,24 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung als Maßflüssigkeit sind die Resultate auf etwa 1% genau. Die umgekehrte Titration [Cyanoferratlösung mit $Th(NO_3)_4$-Lösung] ist mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 2% möglich. 20% Äthanol[3] in der Lösung oder 1 ml Eisessig in 25 ml Lösung beeinflussen die Titration nicht. Als Indicatorelektrode dient ein Platinblech (5×16 mm), als Bezugselektrode eine Kalomelelektrode. Während der Titration wird magnetisch gerührt. Das Titrationsende wird zweckmäßig nach der Methode von F. L. Hahn[4] festgestellt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 691—696 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Toruń (Thorn) (Polen). — [2] J. Indian chem. Soc. **31**, 467 (1954). — [3] Vgl. auch Šemjakin, F. M., u. V. A. Volkova: J. Gen. Chem. UdSSR **7**, 1328 (1937); vgl. diese Z. **122**, 356 (1941). — [4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 396 (1954).

A. Kurtenacker

Die Bestimmung von Thorium und Cer mit N-Benzoylphenylhydroxylamin beschreiben S. K. Sinha und S. C. Shome[1]. Dabei benutzen sie die Tatsache, daß Thorium bei p_H 5,0 und Cer bei p_H 7,0 gefällt wird, zur Trennung der beiden Substanzen. — *Ausführung. Bestimmung von Cer.* 25—30 ml Cer(IV)-ammoniumnitratlösung werden in der Siedehitze mit 10 ml 5%iger Hydroxylaminchlorhydratlösung reduziert, auf 250 ml verdünnt, abgekühlt und weitere 10 ml der Hydroxylaminchlorhydratlösung zugegeben, um zuverlässig jegliche Oxydation während der nachfolgenden Fällung zu vermeiden. Dann werden 0,3—0,4 g Benzoylphenylhydroxylamin in 10—15 ml Alkohol zugefügt, und das p_H durch 1 n NaOH-Lösung auf 7,0 erhöht zwecks vollständiger Fällung. Der weiße Niederschlag wird 30 min lang gerührt, filtriert, gewaschen, zu CeO_2 verglüht und gewogen. — Das Ce^{3+}-Ion wird mit Benzoylphenylhydroxylamin bei p_H 6,5—7,5 vollständig ausgefällt. Oberhalb p_H 7,5 nimmt das Reagens allmählich eine Rotfärbung an. Auch das Ce^{4+}-Ion könnte mit Benzoylphenylhydroxylamin ausgefällt werden, und zwar bei p_H 5,0; doch dieser Niederschlag wäre gallertartig und deshalb schwer filtrierbar. — *Bestimmung von Thorium.* 25—30 ml Thoriumnitratlösung werden mit dest. Wasser auf 250 ml verdünnt und mit 10%iger Ammoniumacetatlösung auf p_H 5,0 gebracht. Darauf versetzt man die Lösung mit 0,3—0,4 g Benzoylphenylhydroxylamin in 10—15 ml Alkohol unter ständigem Rühren, rührt den weißen Niederschlag noch 15 min weiter, filtriert, wäscht ihn mit Wasser aus, verglüht zum Dioxyd und wägt dieses. Die Fällung ist bei p_H 4,5—5,5 quantitativ. — *Trennung von Thorium und Cer.* Aus einem Th/Ce-Gemisch wird Th bei $p_H \sim 5{,}0$ wie oben gefällt, abfiltriert, sofort mit frisch bereiteter 0,1%iger Hydroxylaminchlorhydratlösung und anschließend mit dest. Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Filtrat und Waschwasser werden auf 250 ml eingedampft, mit 10 ml Hydroxylaminchlorhydratlösung versetzt, dann wird das Cer wie oben bestimmt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 415—417 (1959). Presidency College, Calcutta (Indien).

Liselott Johannsen

Die Verwendung organischer Farbstoffe zur polarographischen Bestimmung von Uran und von Zirkonium haben M. Ishibashi, T. Fujinaga und K. Izutsu[1] eingehend untersucht und festgestellt, daß sich *Mordant Blau 2 R (MB2R, Na-Salz von 2-[5-Chloro-3-sulfo-2-hydroxybenzolazo]-5-sulfo-1-naphthol)* besonders gut eignet und außerdem ein sehr empfindliches Reagens in der Polarographie darstellt. - *Vorschrift. Uran.* 4 ml MB2R-Lösung ($3 \cdot 10^{-3}$ m), 3 ml 2 m Natriumacetatlösung und 0,5 ml Tritonlösung (0,1% Triton-X-100) werden mit der zu analysierenden Lösung von Uran mit Überchlorsäure und Natronlauge auf den p_H-Wert 5,3 eingestellt und auf 50 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der Lösung wird

mit Stickstoff von Sauerstoff befreit (20 min) und von 0 bis $-0{,}8$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarographiert ($t = 4{,}78$ sec, $m = 0{,}790$ mg/sec bei $-0{,}7$ V in Grundlösung). Die Uran-freie Lösung zeigt eine gut ausgeprägte Stufe bei $E_{1/2} = -0{,}27$ V, an die sich bei Anwesenheit von Uran eine zweite anschließt ($E_{1/2} \sim -0{,}42$ V), deren Höhe dem Urangehalt in $8 \cdot 10^{-6}$ bis $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen linear proportional ist. Die Diffusionsstromkonstante ist $\geqq 6$, also überraschend hoch. Der Analysenfehler liegt für $2 \cdot 10^{-6}$ m Lösungen bei $\pm 6\%$, bei $6 \cdot 10^{-6}$ m Lösungen bei $\pm 3\%$. Bei höheren Gehalten sind größere Farbstoffzugaben erforderlich. Der Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe ist $1{,}3\%$. Sulfat-, Nitrat- und Chloridionen beeinflussen die Resultate nicht, solange ihre Konzentration unter 0,1 m liegt, an Phosphat ist höchstens ein Gehalt von 0,05 m zulässig. Kationen, wie Al, Fe, Co, Ni, Th, Ti, U, Pb, Cu und Zr müssen zuvor entfernt werden. Empfohlen wird hierzu die Extraktion des Urans mit Äther-Salpetersäure nach J. M. Yoe, F. Will und R. A. Black[2]. — Entsprechend läßt sich auch die *Zirkoniumbestimmung* mit MB2R ausführen, wenn eine Trennung des Zirkoniums von den Begleitelementen mittels Mandelsäure erfolgt: In 2,5 ml der salzsauren (4 n) Probelösung wird das Zirkonium mit 2,5 ml 1 m Mandelsäurelösung gefällt, 30 min auf 85° C gehalten und nach dem Abkühlen zentrifugiert. Der Niederschlag wird dann mit 1,5 ml heißer 5%iger Mandelsäurelösung in 2%iger Salzsäure gewaschen. Nach Überführen in Zirkonylhydroxyd (mit 2,0 ml 2 m Natronlauge) wird abermals zentrifugiert (5 min), mit 2,0 ml 2 m Natronlauge gewaschen und schließlich in 0,5 ml 60%iger Perchlorsäure gelöst. Nach Zugabe von 1,0 ml 2 m Natronlauge und 2,0 ml $3 \cdot 10^{-3}$ m MB2R-Lösung wird auf 25 ml aufgefüllt, 5 min auf 70° C erwärmt, notfalls auf den p_H-Wert 1,5 nachgestellt und polarographiert. Die Methode ist nur bei Proben mit mehr als 40 μg Zr anwendbar, da die Ausbeute von 85% bei geringeren Mengen nicht mehr reproduzierbar ist. Gute Resultate werden bei Probenmengen zwischen 40 und 300 μg Zr erhalten. Nur in Einzelfällen übersteigt der Fehler 2 μg.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 26—38 (1959). Univ. Tokyo (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 1200 (1953); vgl. diese Z. **142**, 392 (1954). K. Cruse

Zur Trennung von Uran von Aluminium, Thorium, Cer und Lanthan beschreiben K. Singh, B. Sahoo und D. Patnaik[1] eine photolytische Reaktion. Gibt man Ammoniumbifluorid zu einer wäßrigen Lösung, die Uran und Aluminium als Nitrate enthält, so fällt das Al als Fluorid aus und kann abfiltriert werden. Das Filtrat wird mit 10% Alkohol versetzt und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Es tritt Photolyse ein und Uran fällt als $NH_4F \cdot UF_4 \cdot H_2O$ aus. Aus *Reaktor-Abfallprodukten*, die oft noch 95% unverbrauchtes Uran enthalten, können durch eine einzige Behandlung 99% des Urans in 100%iger Reinheit isoliert werden. Bei der Abtrennung des Urans von Th, Ce und La wird genauso verfahren. Durch die Anwendung von Ammoniumbifluorid wird automatisch der günstigste p_H-Wert (4,7) eingestellt. Es werden $93—95\%$ des Urans isoliert.

[1] Proc. Indian. Acad. Sci., A, **50**, 129—131 (1959). Ravenshaw College, Cuttack (Indien). Margot Zimmermann

Zur selektiven komplexometrischen Bestimmung von Blei und Aluminium unter Anwendung von o-Phenanthrolin als Maskierungsmittel für einige zweiwertige Elemente benutzen R. Přibil und F. Vydra[1] die Tatsache, daß in saurem Medium o-Phenanthrolin mit Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} und Mn^{2+} stärkere Komplexe als ÄDTA bildet, wogegen einige dreiwertige Elemente, so Aluminium, einige Seltene Erden sowie auch Blei(II) praktisch nicht mit o-Phenanthrolin reagieren. — *Arbeitsvorschriften. Blei.* Die 50 mg Blei neben 3—30 mg Cu,

Ni, Co und Zn, 5—50 mg Cd und 3—15 mg Mn enthaltende schwach saure Lösung wird mit einem Überschuß an 0,15 m o-Phenanthrolinlösung (2,7 g in 100 ml Wasser von p_H 5—6 [Salpetersäure]) und einigen Tropfen 0,1%iger Xylenolorangelösung versetzt, mit festem Urotropin bis zum Erscheinen des rotvioletten Komplexes von Blei mit Xylenolorange versetzt und mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur zitronengelben Färbung, bei Anwesenheit von Cu bis zur grünen Färbung titriert. Bei der Rücktitration mit 0,05 m Bleinitratlösung darf nur 1 Tr. verbraucht werden, auf weiteren Zusatz von o-Phenanthrolinlösung darf die rotviolette Färbung nicht verschwinden. Das ist ein Beweis dafür, daß alle Kationen maskiert waren. Der mittlere Fehler beträgt ± 0,25%. — *Blei und Cadmium (Zink).* Beide Elemente werden in mit Urotropin gepufferter Lösung gegen Xylenolorange mit ÄDTA-Lösung titriert, dann wird mit 1—2 Tr. 0,05 m Bleinitratlösung zurücktitriert (Summe beider Elemente). Anschließend fügt man o-Phenanthrolinlösung zu. Nach 1 min wird mit Bleinitratlösung zurücktitriert. Am Endpunkt muß die rotviolette Farbe auf Zusatz von o-Phenanthrolinlösung bestehen bleiben (Verbrauch für Cadmium oder Zink). — *Blei und Nickel (Kobalt oder Kupfer).* Man versetzt die Lösung mit überschüssiger ÄDTA-Lösung, stellt das p_H mit Urotropin ein und titriert mit 0,05 m Bleinitratlösung (Summe beider Elemente). Dann wird wie bei Blei und Cadmium verfahren. — *Wismut, Blei und Zink.* Der p_H-Wert der Lösung wird mit Salpetersäure auf 2—3 eingestellt. Das Wismut wird mit ÄDTA-Lösung gegen Xylenolorange titriert. Dann wird mit 1 n Natronlauge bis zum Auftreten einer rotvioletten Färbung versetzt, mit einigen Tropfen 1 n Salpetersäure angesäuert und mit festem Urotropin bis zum Auftreten der rotvioletten Färbung versetzt. Anschließend wird wie bei Blei und Zink verfahren. — *Aluminium.* Die 14 mg Aluminium neben 3—15 mg Zn, Co, Ni und Mn, 3—30 mg Cu und 2—25 mg Cd enthaltende schwach saure Lösung wird mit überschüssiger ÄDTA-Lösung versetzt, 2 min gekocht, auf 100—150 ml verdünnt und abgekühlt. Darauf wird Xylenolorangelösung und so viel festes Urotropin zugesetzt, bis sich die Lösung schwach orange färbt. Nach Zugabe von o-Phenanthrolinlösung wird mit 0,05 m Bleinitratlösung bis zur rotvioletten Färbung titriert. Auch hier überzeugt man sich durch Zusatz von weiterem o-Phenanthrolin, ob alle Kationen maskiert waren. Der mittlere Fehler beträgt ± 0,14%.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3103—3107 (1959). Akad. Wiss., Prag (ČSR). R. Ellmer

Titan läßt sich nach J. R. Beevers und B. Breyer[1] auch *neben sehr großen Eisenmengen durch Wechselstrompolarographie* bestimmen, wenn die an Schwefelsäure 2 m Titanlösung mit 0,2 m Oxalsäurelösung vermischt wird, so daß eine an Titan 10^{-4} bis 10^{-3} m Lösung entsteht, wenn die Lösung von Sauerstoff befreit wird und mit überlagerter Sinusspannung von 15 mV (50 Hz) an siliconisierter Capillare ($t = 2{,}72$ sec, $m = 1{,}304$ mg/sec bei 70 cm-Hg-Säule) polarographiert wird. Die Spitzenhöhe bei −0,316 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode ist im angegebenen Konzentrationsbereich dem Titangehalt linear proportional. Durch Eisen(III) wird das Polarogramm nicht beeinflußt, wenn bei Zusatz von 0,005% Gelatine und bei −1,0 V beginnend zu positiveren Spannungen hin polarographiert wird. Gemische von Ti : Fe = 1 : 75 lassen sich dann zuverlässig analysieren. Bei Erzanalysen vorhandene Thoriumgehalte stören nicht, das gefällte Thoriumoxalat braucht nicht entfernt zu werden. Die Pb-Spitze bleibt deutlich getrennt (E = −0,90 V). Cu darf höchstens in doppelter Menge wie Ti anwesend sein.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 39—43 (1959). Univ. Sidney (Australien).

K. Cruse

Die Reduktion von Arsen(V) mit Ammoniumjodid und anschließende Fällung als As_2S_3 mit H_2S empfiehlt W. M. Dowson[1] im Rahmen seiner Untersuchungen zur qualitativen Analyse. Die Fällung der H_2S-Gruppe wird dadurch vereinfacht und beschleunigt. — *Ausführung für die Halbmikroanalyse.* Man säuert die Probelösung mit einigen Tropfen 4 n Salzsäure an, versetzt mit einigen Tropfen 10%iger Ammoniumjodidlösung, kocht 30 sec, leitet bis zur Abkühlung H_2S ein, erhitzt wieder bis zum Sieden und wiederholt das Einleiten von H_2S. — Die Fällung und Trennung von Kupfer, Zinn und Quecksilber werden durch dieses Verfahren nicht beeinflußt. Auch tritt keine Oxydation des Sulfids zu Sulfat ein. Selen(IV) wird von NH_4J zum Metall reduziert, Vanadium(V) zu einer grün gefärbten niederen Wertigkeitsstufe; bei Anwesenheit dieser Elemente muß der Trennungsgang etwas geändert werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 841—846. Techn. Coll., Coventry (England).
Liselott Johannsen

Die Anwendung von Trihydroxyfluoronderivaten für die colorimetrische Bestimmung von dreiwertigem Antimon beschreiben Ming-Lien Lu, Ta-Chun Liu, I-I Yen und Wei-Kau King[1]. Die analytischen Reaktionen von 9-Alkyl- und 9-Aryl-Derivaten von 2,6,7-Trihydroxyfluoron mit 73 anorganischen Ionen wurden untersucht. In 1 n schwefelsaurer Lösung entstehen mit Sb^{III}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Bi^{III}, Fe^{III}, Ge^{IV}, MoO_4^{2-} und WO_4^{2-} orange oder kirschrote Fällungen, besonders empfindlich ist die Farbreaktion bei Sb^{III}, Sn^{II} und Ge^{IV}. Bei der Untersuchung der Farbreaktion mit Sb^{III} zeigte sich, daß 9-Diäthyl-aminophenol-trihydroxyfluoron und 9-m-Nitrophenyl-trihydroxyfluoron in alkoholischer, schwefelsaurer Lösung für die colorimetrische Bestimmung von Antimon besonders geeignet sind. Die Farbe der Lösung ist sehr beständig. Noch 0,02 μg Sb/ml lassen sich mit 9-Diäthyl-aminophenyl-trihydroxyfluoron nachweisen. Bei 9-m-Nitrophenyl-trihydroxyfluoron ist das Beersche Gesetz erfüllt, wenn die Konzentration 0,06 bis 2,0 μg Sb/ml beträgt.

[1] Acta chim. sinica **25**, 353—359 (1959) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Med. College Shanghai (China). R. Ellmer

Die potentiometrische Bestimmung von Wismut mit Kaliumcyanoferrat(II)-lösung beschreiben H. Basińska und Z. Orylski[1]. Die Versuche bestätigen die frühere Feststellung[2], daß der aus essig- oder salpetersaurer Lösung ausfallende Wismutniederschlag die Zusammensetzung $4\,Bi_4[Fe(CN_6)]_3 \cdot 3\,K_4Fe(CN)_6$ besitzt. 1 ml 1 n $K_4Fe(CN)_6$-Lösung entspricht also 0,22293 g Bi. Die Titrationsergebnisse weichen von den Resultaten der gravimetrischen Bestimmung als BiOJ um weniger als 1% ab. Es stören alle Metalle, die schwer lösliche Cyanoferrate bilden. — *Ausführung.* Man verdünnt die 0,05—0,8 g Bi enthaltende Wismutnitratlösung (die 2 n salpetersauer ist) entweder unmittelbar mit Wasser auf etwa 40 ml oder neutralisiert die Lösung zunächst mit 0,4 m Alkalilauge bis zur Trübung, löst diese in Eisessig und verdünnt dann erst mit Wasser. Als Maßlösung dient 0,06—0,25 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung, deren Titer permanganometrisch festgestellt wird. Indicatorelektrode ist eine Platinelektrode, Bezugselektrode eine Kalomelelektrode. In der Lösung entstehen durch Oxydation genügend $[Fe(CN)_6]^{3-}$-Ionen, um die Reversibilität der Indicatorelektrode sicherzustellen. Während der Titration wird magnetisch gerührt. Zur Feststellung des Titrationsendes hat sich die Methode von F. L. Hahn[3] bewährt.

[1] Chem. analit. (Warzawa) **4**, 685—689 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Toruń (Thorn) (Polen). — [2] Basińska, H., u. K. Orylska: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 523 (1959). — [3] Anal. chim. Acta **11**, 396 (1954).
A. Kurtenacker

Eine colorimetrische Bestimmung von Vanadium läßt sich nach F. W. Staten und E. W. D. Huffman[1] durch den blauen Chelatkomplex durchführen, der mit *1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)* entsteht. Die Verbindung mit dem Molverhältnis V : PAN = 1 : 1 hat bei 570 und 615 nm Absorptionsmaxima. Das Beersche Gesetz gilt von 9—61 μg V. Störende Metalle können durch eine Hydroxydfällung abgetrennt werden. Geringe Mengen Eisen werden durch ein Kompensationsverfahren berücksichtigt. Citrat, Tartrat, Fluorid und ÄDTA verhindern die Chelatbildung. Oxydationsmittel zerstören das Reagens, Reduktionsmittel können V^{5+} reduzieren. Das Verfahren eignet sich besonders zur Analyse von Erzen und Legierungen mit 0,03—50% Vanadium. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung (20—50 μg V) mit 5 Tr. 2 n Salzsäure und gesätt. Bromwasser, kocht, um überschüssiges Brom zu vertreiben, kühlt ab, stellt mit einem Acetatpuffer p_H 3,5 ein (p_H-Meter), gibt PAN-Lösung (50 mg PAN — 60 ml Eisessig — 6,8 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ in 100 ml) hinzu und läßt mindestens 4 Std, besser über Nacht, stehen. Dann extrahiert man mit insgesamt 25 ml Chloroform und mißt die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 615 nm gegen Chloroform als Vergleichslösung. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. *Kleine Eisenmengen* bestimmt man durch Messung der Lichtabsorption bei 765 nm und korrigiert dann graphisch die Absorption des Vanadylkomplexes. — Bei der *Analyse von Erzen* erhitzt man zur Abscheidung von SiO_2 die Probe mit konz. Salzsäure, oxydiert mit Bromwasser und filtriert. Man kann auch mit Na_2CO_3—KNO_3 aufschließen. *Eisenlegierungen* löst man mit Königswasser und dampft mit Salzsäure ein. Wolfram scheidet man durch Abrauchen mit Salpetersäure als WO_3 ab, durchfeuchtet den Rückstand mit konz. Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, erwärmt, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. *Organische Substanzen* zerstört man mit einer Mischsäure, wobei jeder große Überschuß an Salpetersäure durch folgendes Eindampfen mit Salz- oder Schwefelsäure entfernt wird.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2003—2007 (1959). Huffman Microanal. Labs., Wheatridge, Colo. (USA). G. Denk

Niob und Tantal lassen sich nach A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee[1] mit *Phenylarsonsäure* voneinander *abtrennen*. Man versetzt die Probelösung mit der 25fachen Menge an Ammoniumoxalat bezüglich des anwesenden Tantaloxyds, macht 5 Vol-%ig an Schwefelsäure ($p_H < 5{,}8$), setzt einen Überschuß 5%iger wäßriger Reagenslösung zu, kocht 2—5 min lang, filtriert, wäscht mit einer Lösung von 0,5 g Reagens und 1 g Ammoniumnitrat in 100 ml warmen Wasser, trocknet, verglüht zum Tantaloxyd und wägt. Niob läßt sich dann bei $p_H > 4{,}8$ fällen. Durch Zusatz von ÄDTA läßt sich Tantal bei p_H 2—3 von allen Ionen außer Ti, Zr, Pb, Ba und Sr abtrennen. Bei Anwesenheit von Sn^{II}, Th und UO_2^{2+} ist eine Umfällung nötig. Ist mehr als die doppelte Menge an Niob vorhanden (Nb : Ta = 2:1), so muß der Tantalniederschlag ebenfalls umgefällt werden. Aus konzentrierten Oxalatlösungen fällt man das Niob besser mit Kupferron. Für die Niobfällung soll der p_H-Wert über 5 liegen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 330—333 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). Klaus Brodersen

Jodometrische Bestimmungsmethode von Persulfaten. N. Wahba, M. F. el Asmar und M. M. el Sadr[1] arbeiten ein Verfahren zur jodometrischen Bestimmung von Persulfaten aus, das in 15 min durchgeführt werden kann. Die Persulfate werden mit einem großen Überschuß Jodid in CO_2-Atmosphäre quantitativ reduziert, wodurch die äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird, die mit Thiosulfatlösung titriert wird. Als Lösungsmittel dient Eisessig oder 0,1 n Schwefelsäure,

welche Spuren von Eisen(II)-salz enthält, die die Jodentwicklung beschleunigen. Verringert man die Kaliumjodidmenge, so erfolgt keine quantitative Reaktion. Kaliumpersulfat zerfällt leicht zu Kaliumsulfat, besonders beim Erhitzen. — *Ausführung.* Zu 0,2—0,3 g Kaliumpersulfat, gelöst in 20 ml dest. Wasser, gibt man 15 ml Eisessig, der 0,003—0,006% $FeCl_3$ enthält, dann 10 ml 16%ige Kaliumjodidlösung und verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd. Nach 15 min Stehen im Dunkeln titriert man das freigewordene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung; ist die Lösung blaßgelb geworden, fügt man 1 ml frisch bereitete Stärkelösung (siehe unten) zu und titriert bis zum Verschwinden der Blaufärbung. 1 ml 0,1 n verbrauchtes Natriumthiosulfat entspricht 0,01352 g Kaliumpersulfat. Der Bestimmungsfehler beträgt $\pm$ 0,2%. — *1%ige Stärkelösung.* 1 g lösliche Stärke, angerührt mit Wasser, gießt man unter Rühren in 100 ml siedendes Wasser, kocht 1 min, läßt abkühlen, gibt 3 g Kaliumjodid zu und bewahrt die Lösung unter Toluol auf.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1870—1871 (1959). Fac. Med., Abbassia, Ain-Shams Univ., Cairo (Ägypten). Liselott Johannsen

Die colorimetrische Bestimmung von Cr^{III} neben Cr^{VI} ist nach M. R. Verma, V. M. Bhuchar, K. C. Agrawal und R. K. Sharma[1] mit *o-Cyclohexantetraessigsäure* (CTA) möglich. Cr^{III} bildet mit CTA im p_H-Bereich von 2—6 einen rotvioletten Komplex mit einem Absorptionsmaximum bei 540—542 nm. Das Beersche Gesetz ist für 4—80 µg/ml erfüllt. Der Farbkomplex ist wenigstens 1 Woche stabil. — *Ausführung.* Die Probelösung wird mit 2 ml 3%iger CTA-Lösung (Dinatriumsalz) versetzt und mit 2 n Schwefelsäure und Wasser auf p_H 3 gebracht. Man kocht 10 min, wobei man das verdampfte Wasser ersetzt, kühlt die Lösung, stellt sie auf p_H 4,7—5,0 ein und verdünnt auf 25 ml. Die Extinktion dieser Lösung wird in einem Spekker-Absorptiometer mit 4 cm-Zellen und Chance-Glasfilter OG 1 gegen Wasser gemessen. — Dichromat gibt unter diesen Bedingungen keine Färbung.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 766—769. Nat. Physical. Lab., New Delhi (Indien). Margot Zimmermann

Eine Fluorbestimmung als Lithiumfluorid beschreiben E. R. Caley und G. R. Kahle[1]. Danach kann Fluor quantitativ aus einer warmen wäßrigen Lösung durch Zugabe eines gleichen Volumens einer 3%igen Lösung von Lithiumchlorid in 95%igem Äthanol ausgefällt werden. Nach dem Abfiltrieren und Waschen im Filtertiegel und Trocknen bei 110° C wird es gewogen. Sulfationen stören die Bestimmung des Fluorids, wenn sie in einer Größenordnung von über 20 mg Natriumsulfat neben 25 mg Fluorid vorliegen. — *Ausführung.* Eine neutrale Lösung, die 20—200 mg Fluor enthält, wird auf 15—40 ml verdünnt, auf 70° C erhitzt, und dasselbe Volumen einer LiCl-Lösung (30 g/l) in 95%igem Äthylalkohol langsam unter Rühren zugesetzt. Nach dem Abkühlen und Absitzen des Niederschlages filtriert man in einen gewogenen Porzellanfiltertiegel und wäscht mit 50%igem und zuletzt mit 5 ml 95%igem Äthylalkohol aus und trocknet den Tiegel mit Inhalt 1 Std lang bei 110° C. Das Fluorgewicht erhält man durch Multiplikation des Niederschlagsgewichtes mit 0,7325.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1880—1881 (1959). McPherson Chem. Lab., State Univ., Columbus, Ohio (USA). Liselott Johannsen

Für die coulometrische Titration von Mangan als Permanganat mit elektrolytisch erzeugtem Vanadylion hat D. G. Davis[1] folgende Vorschrift angegeben: 10 ml Vanadium(V)-lösung (0,3 n an Vanadium und 4 n an Salpetersäure zur

vollständigen Oxydation mit PbO_2 erhitzt und filtriert) werden mit Mangansulfatlösung in passender Menge versetzt und mit 0,2 g AgO erhitzt (Überführung in Permanganat). Nach Zugabe von 50—70 ml heißer (85—95° C) 0,5 n Schwefelsäure werden sowohl die Indicatorplatinelektroden (0,68 cm^2) wie die Platingeneratorelektrode eingesetzt, die über ein Diaphragma gegen eine Platinspiralanode in 0,5 n Schwefelsäure geschaltet ist. Am Abfall des Indicatorelektrodenstromes bei 250 mV angelegter Spannung wird die Zersetzung des AgO-Überschusses abgewartet und die noch 30—40° C warme Lösung mit konstanter Stromstärke titriert. In der Nähe des Äquivalenzpunktes (scharfes Stromminimum) soll mit nur kleinen Stromstößen (5 sec) in 2 min Abstand titriert werden. Gehalte bis zu 2,5 mg je 100 ml können auf diese Weise zuverlässig titriert werden. Nur *Chrom beeinflußt* das Resultat. Eine *Testanalyse von Ferrovanadin* mit 0,68% Cr liefert allerdings noch gute Ergebnisse: statt 1,80 werden 1,78% Mn erhalten. Die Elektrodenreaktionen werden an Stromspannungskurven eingehend erörtert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1460—1463 (1959). Georgia Inst. Technol., Atlanta, Ga. (USA). K. Cruse

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Eisen(III) neben Eisen(II) mittels Resorcin, welches mit Eisen(III) Violettfärbung zeigt, berichtet G. S. Rao[1]. Nach dieser Arbeitsweise kann bis zu 1,0 ppm Fe^{III} nachgewiesen werden. Die Farbintensität erreicht bei p_H 2,9 ein Maximum; auch ein 10facher Überschuß an Reagens hat keinen Einfluß auf die Farbintensität. Die Färbung bleibt bei Zimmertemperatur etwa 5 Std bestehen. Die Reagenslösung ist zuerst hellbraun und dunkelt langsam nach, die Färbung des Reagenses verschwindet beim Erhitzen auf etwa 75° C ganz. Das farbige Produkt enthält Fe^{III}-Ion und Resorcin im Mengenverhältnis 1:3, entsprechend der Gleichung: $FeCl_3 + 3C_6H_4(OH)_2 \rightarrow Fe(C_6H_5O_2)_3 + 3HCl$. Das Beersche Gesetz ist bei 450 nm im Konzentrationsbereich von $0{,}25 \cdot 10^{-3}$ bis $1{,}416 \cdot 10^{-3}$ m gültig. Es stören die Ionen F^-, NO_2^-, $S_2O_8^{2-}$, MoO_4^{2-}, CO_3^{2-}, SCN^-, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, Formiat, Tartrat, Ag^+, Bi^{3+}.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 564—568 (1959). Univ. Saugar (India). — Liselott Johannsen

Eisen und Cer lassen sich nach D. G. Davis[1] *nebeneinander* zuverlässig in folgender Weise analysieren: Zunächst wird die chloridfreie Lösung, am besten in 1 m Schwefelsäure, an einer großen Platinnetzanode bei + 1,5 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode so lange oxydiert, bis der Stromfluß auf wenige Zehntel Milliamp. abgesunken ist. Anschließend wird die Anode durch eine Platinkathode ersetzt, die in 0,01 m Cer(IV)-lösung leicht anoxydiert ist, und das Cer bei + 0,80 V, anschließend das Eisen bei + 0,20 V, coulometrisch reduziert. Vor der Eisenreduktion muß der gelöste Sauerstoff mit Stickstoff entfernt werden. Bei Bestimmung von mehr als $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ gÄqu Cer ist eine Korrektur des Grundstroms nicht mehr erforderlich, bei der Fe-Analyse muß stets um den Grundstrom korrigiert werden. Bei der Analyse von Gemischen von Fe und Ce in den Äquivalentverhältnissen 4:1 bis etwa 1:3 und bei den Absolutmengen von 1,5 bis $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ gÄqu liegt die Fehlergrenze zwischen − 0,35 und + 0,44%. Chrom beeinflußt die Ergebnisse stark.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 73—78 (1959). Inst. Technol., Atlanta, Ga. (USA). K. Cruse

Die Trennung Eisen-Kobalt und Aluminium-Beryllium durch Ionenaustausch in Gegenwart von Brenzcatechin oder dem Dinatriumsalz der Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure als Komplexbildner beschreiben R. N. Golovatyj und M. N. Kotovskaja[1]. Die zu trennenden Elemente liegen als Sulfate vor. Man versetzt ihre

Lösung mit einem Überschuß an 1 m Lösung des Dinatriumsalzes der Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure (auf 1 g-Ion Fe sollen 2—2,5 Mole des Komplexbildners entfallen) und gibt das Gemisch nach Einstellung des p_H-Wertes mit Ammoniak auf die Austauschersäule (18 cm hoch, 1 cm ∅) die einen Kationenaustauscher in der NH_4^+-Form enthält. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 2 ml/min. Der für die Trennung Fe—Co notwendige p_H-Wert ist 8—10 (Co wird zurückgehalten), für die Abtrennung des Al von Be beträgt er 8—9 (Be bleibt im Austauscher). Das ausgetauschte Ion kann in jedem Fall mit 3—4 n Salzsäure eluiert werden, wobei beim Kobalt ein Verlust von 0,002 mg, bei Beryllium von rund 0,02 mg festgestellt wurde, unabhängig von der Menge des vorliegenden Elementes.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 791—794 (1959) [Russisch]. Staatsuniv. Lvov (Lemberg) (UdSSR). O. Gautsch

Zur polarographischen Simultanbestimmung von Eisen und Nickel wird von S. L. Phillips und E. Morgan[1] als Arbeitsvorschrift für die Analyse von dünnen Eisen-Nickel-Schichten angegeben: Zur schwach sauren Lösung von 1—3 mg Fe^{III} und 1—3 mg Ni werden 0,8 g 5-Sulfosalicylsäure und 2,5 g Ammoniumchlorid zugegeben und durch Umrühren gelöst. Nach Zugabe von 4 ml konz. Ammoniak und von 2 Tr. 0,5%iger Gelatinelösung wird auf 50 ml aufgefüllt. Nach kräftigem Durchmischen wird ein aliquoter Teil in der Polarographierzelle 15 min mit Stickstoff behandelt und polarographiert. Im Polarogramm liegt die Fe-Stufe bei etwa —0,6, die des Ni bei —1,0 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Bei Gegenwart geringer Mengen Co wird zweckmäßig in pyridinhaltiger Lösung gearbeitet (0,5 g Sulfosalicylsäure und 2 ml Pyridin statt 0,8 g Sulfosalicylsäure und 4 ml Ammoniaklösung). Die Stufen liegen dann bei 0,2 bzw. —0,8 V. Bei Auswertung der Stufenhöhen mit Hilfe von Eichkurven lassen sich Gehalte von $0{,}4—4{,}5 \cdot 10^{-3}$ m auf ± 2% genau analysieren.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1467—1469 (1959). Internat. Business Machines Corp., Poughkeepsie, N.Y. (USA). K. Cruse

Kobalt. D. Monnier, J. Vogel, W. Haerdi und P. E. Wenger[1] haben eine Vorschrift für die *Mikrobestimmung von Kobalt mit dem Kathodenstrahlpolarographen K 1000* (Southern Instr. Cambridge) ausgearbeitet. Wird in 0,1 m Kaliumchloridlösung

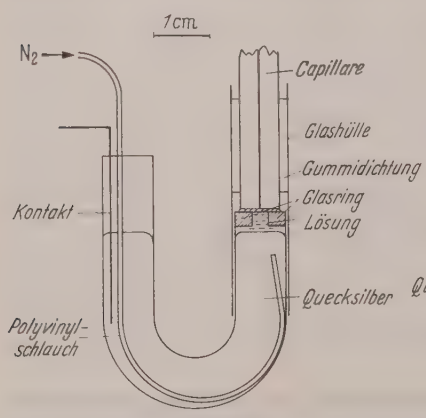

Abb. 1

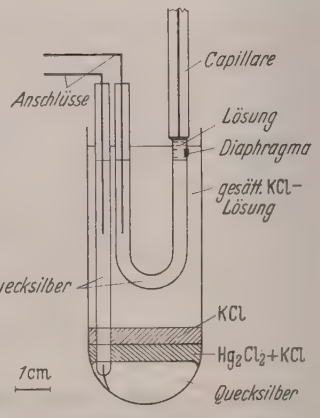

Abb. 2

Abb. 1. Polarographiezelle für kleinste Mengen nach Monnier u. Mitarb.
Abb. 2. Mikrozelle für die Polarographie mit Kalomel-Bezugselektrode nach Monnier u. Mitarb.

(Merck p.a.) in einem Volumen von nur 0,1—0,05 ml polarographiert, so sind danach noch 0,1 μg/ml reproduzierbar zu bestimmen. Gearbeitet wird in der 7 mm weiten Rohrzelle nach Abb. 1, in der die Stellung der Lösung durch das Bodenquecksilber in der Höhe verstellbar ist, so daß jeweils vor der Analyse 15 min mit Stickstoff behandelt werden kann, der durch einen feinen Kunststoffschlauch von der Quecksilberseite zuströmt. Gemessen wird die Spitze bei — 1,34 V, die durch Sauerstoff (2. Stufe) empfindlich gestört wird. Zur Auswertung der geringen Spitzenhöhen wird photographisch vergrößert. Der Fehler liegt im Mittel bei $\pm$ 20% für 0,1—0,2 μg Co. 0,005 μg Co sind noch nachweisbar, 0,012 μg Co noch bestimmbar. Zur Polarographie gegen eine Kalomelelektrode wird die Vorrichtung in Abb. 2 verwendet, die sich bewährt, wenn unverzüglich nach dem Einfüllen polarographiert wird, um Diffusionseffekte auszuschalten. Hier wird mit Hydrogensulfit von Sauerstoff befreit, was eine geringe Verschlechterung der Spitzen nach sich zieht.

[1] Helv. chim. Acta **42**, 1672—1678 (1959). Univ. Genf (Schweiz). K. Cruse

Über eine photometrische Kobaltbestimmung als Rhodanatokomplex in Acetylaceton berichten W. B. Brown und J. F. Steinbach[1]. Die *störenden Elemente* [*Kupfer(II), Beryllium, Mangan(III), Eisen(III), Zirkonium(IV)* und *Vanadium(IV)*] werden vorher bei p_H 4 mit Acetylaceton abgetrennt; nach dieser Abtrennung erfolgt die Zugabe von Rhodanid zur Ausschüttelung des blauen Kobaltrhodanatokomplexes mit Acetylaceton. Der Verteilungskoeffizient ist in einem weiten p_H-Bereich (1—6) konstant und unabhängig vom Alkalikation des Rhodanidions. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst die Probe in Königswasser, dampft zur Trockne ein und nimmt mit etwa 50 ml Wasser auf. Durch Zugabe von Ammoniak wird der p_H-Wert 4 eingestellt. Man überführt in einen 100 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und pipettiert 10 ml in einen Schütteltrichter. Dann wird solange mit je 10 ml Acetylaceton geschüttelt, bis die organische Phase farblos bleibt. Von der wäßrigen Phase entnimmt man 5 ml, gibt 5 ml einer 1,1 m mit Acetylaceton gesätt. Rhodanidlösung hinzu und schüttelt dann mit 10 ml mit Wasser gesätt. Acetylaceton aus. Die Extinktion der organischen Phase wird bei 625 nm gegen eine gleichartig behandelte Blindlösung gemessen und der Gehalt der vorher aufgestellten Eichgeraden entnommen. Die Konzentration des Kobalts soll etwa einer $2 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ m Lösung entsprechen. Das Beersche Gesetz ist in diesem Konzentrationsbereich erfüllt. Die mitgeteilten Ergebnisse von *NBS-Edelstahlproben* sind befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1805—1806 (1959). Univ. Lexington, Ky. (USA).
H. Specker

Die Abtrennung und colorimetrische Bestimmung von Kobalt neben Kupfer und Nickel führt W. D. Duffield[1] durch, indem er durch eine Extraktion mit Oxin in Chloroform Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, Eisen, Molybdän und andere chloroformlösliche Komplexe bildende Elemente von Ca, Mg, Na, K u. a. abtrennt. Die Elemente des Oxinniederschlages werden papierchromatographisch getrennt, die Co-Flecken verascht, das Kobalt wird mit Nitroso R-Salz colorimetrisch bestimmt. Es können so 0—50 μg Co neben ebensoviel Cu und Ni und viel Eisen bestimmt werden. — *Ausführung.* Die Probe wird in einem 200 ml-Scheidetrichter auf 50—100 ml verdünnt, mit Ammoniak-Citronensäurepufferlösung auf p_H 8 gebracht (Phenolrot als Indicator) und 5 min mit 25 ml 1% iger Oxinlösung in Chloroform geschüttelt. Die Extraktion wird solange wiederholt, bis die Chloroformschicht farblos ist. Die vereinigten Extrakte werden in einem Quarztiegel eingedampft, vorsichtig verascht (500 C), mit wenig Königswasser erhitzt und in 0,1—0,2 ml Salzsäure (1:1) gelöst. Die ganze Menge trägt man zur Chromatographie auf

und trennt aufsteigend 45 min mit frisch bereitetem Lösungsmittel (Äthylmethylketon–konz. Salzsäure–Wasser (15:3:2)]. Das Chromatogramm wird 5 min an der Luft getrocknet, mit Ammoniak bedampft und mit 1%igem Rubeansäurereagens in Äthanol–Wasser (3:2) besprüht. Die Kobaltzone erscheint als gelbes Band zwischen Cu (olivgrün) und Nickel (blau). Das Papier wird getrocknet, ausgeschnitten und bei 500° C nach verascht. Die Asche wird mit Königswasser behandelt und in verd. Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wird das Kobalt wie üblich mit Nitroso-R-Salz[2] bestimmt. Bei weniger als 2 µg läßt man zur besseren Lokalisierung auf einem Teststreifen je 2 µg Co, Cu und Ni mitlaufen.

[1] Analyst **84**, 435—437 (1959). — [2] Marston, H. R., u. D. W. Dewey: Austral. J. exp. biol. Med. Sci. **18**, 340 (1940).

Margot Zimmermann

Die gravimetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel und ihre Trennung von Kupfer mit Benzoylphenylhydroxylamin beschreiben S. R. Sinha und S. C. Shome[1]. Dabei werden Kobalt und Nickel einzeln aus den heißen, gepufferten Lösungen gefällt. Die Niederschläge sind direkt wägbar; die entstehenden Metallkomplexe entsprechen den Formeln $Co(C_{19}H_{16}O_2N)_2$ und $Ni(C_{19}H_{16}O_2N)_2$. Bei Anwesenheit von Kupfer neben Kobalt oder Nickel können Co oder Ni durch bestimmte Einstellung des pH-Wertes einzeln gefällt, direkt gewogen und so von Cu abgetrennt werden. Eine derartige Kobaltbestimmung ist bedeutend einfacher als die Bestimmung nach dem α-Nitroso-β-naphthol-Verfahren. — *Ausführung.* Zur Bestimmung von Kobalt und Nickel werden 20—30 ml einer Co- oder Ni-Lösung mit 30 ml dest. Wasser und Natron erhitzt; bei Co müssen noch 10 ml 2%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung zur Vermeidung einer Kobalt(III)-komplexbildung zugesetzt werden. Dann fügt man zu der heißen Lösung langsam 0,25—0,3 g Benzoylphenylhydroxylamin in 10—15 ml Alkohol und 5—10 ml einer 10%igen Natriumacetatlösung, so daß pH 5,5—6,5 erhalten wird. Nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rühren wird der Niederschlag filtriert, ausgewaschen und als Oxyd geglüht. Das Kobaltoxyd erhitzt man sodann mit einem Gemisch aus konz. Salpetersäure und Schwefelsäure und wägt als Kobaltsulfat. Das Ni als Nickeloxyd. Die Fällung ist quantitativ. In einer anderen Reihe von Untersuchungen werden Co und Ni einzeln mit Benzoylphenylhydroxylamin gefällt wie oben beschrieben. Der Niederschlag wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 110—120° C zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Zur *Trennung von Kobalt oder Nickel von Kupfer* wird das Salzgemisch auf 400 ml verdünnt, mit 4—5 ml 1,5 n Schwefelsäure und 15 ml 10%iger Natriumacetatlösung versetzt und der pH bei 4,0 eingestellt. Aus der heißen Lösung wird Cu durch die allmähliche Zugabe von 0,25—0,35 g Benzoylphenylhydroxylamin in 5—10 ml Alkohol gefällt. Der Cu-Niederschlag wird auf dem Wasserbad unter Rühren 1 Std lang erhitzt, filtriert, ausgewaschen und bei 110—120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, und daraus der Kupfergehalt berechnet. Filtrat und Waschwasser werden danach auf 800 ml aufgefüllt. Dann wird von dem organischen Niederschlag abfiltriert. Vor der Kobaltbestimmung werden 20 ml 2%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung zugegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 459—462 (1959). Presidency College, Calcutta (Indien).

Liesbeert Johannsen

Die spektrophotometrische Bestimmung von Palladium mit 4-Methyl-1,2-cyclohexandiondioxim (4-Methylnioxim) beschreiben Chi V. Banks und P. V. Smith[1]. Palladium(II) bildet mit dem Reagens einen gelbroten Niederschlag, der schon von Chi V. Banks und D. T. Hoskins[2] zur gravimetrischen und nephelometrischen Bestimmung benutzt worden ist. Der Komplex ist löslich in Chloroform und zeigt

ein Absorptionsmaximum bei 280 nm. Die Molekularextinktion beträgt $1{,}51 \cdot 10^4$ l mol·cm. Ruthenium(III) darf nicht anwesend sein. Die übrigen störenden Elemente können maskiert werden: Cu^{II} mit Thioglykolsäure, Co^{II} durch Überführung in den Hexacyanokobaltat(III)-komplex, Eisen(II) wird oxydiert und mit Fluorid, Phosphat oder Tartrat maskiert. — *Arbeitsweise.* Die wäßrige Probelösung mit 2,5–250 μg Pd wird in einem 125 ml-Becherglas mit Salzsäure-Kaliumchlorid-pufferlösung (5,30 ml 0,2 n Salzsäure + 25 ml 0,2 n KCl-Lösung auf 100 ml verdünnt) auf p_H 2 eingestellt. (Wird nur mit Salzsäure auf p_H 2 gebracht, so ist die Chloroformlösung des Komplexes nur 3 gegenüber sonst 24 Std beständig.) In einem 125 ml-Scheidetrichter versetzt man mit 1 ml gesätt. wäßriger Reagenslösung und läßt 1 Std stehen. Dann wird 3mal mit je 7 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden in einem 25 ml-Meßkolben mit Chloroform aufgefüllt. Zur Trocknung werden 0,5 g wasserfreies Natriumsulfat zugegeben. Man mißt die Absorption dieser Chloroformlösung bei 280 nm in 1 cm-Quarzzellen gegen Chloroform und entnimmt den Gehalt einer Eichkurve, die man mit $PdCl_2$-Standardlösung aufstellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 308–311 (1959). Iowa State College, Ames (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 79 (1956); vgl. diese Z. **152**, 370 (1956).

MARGOT ZIMMERMANN

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Elementaranalyse. In einer vorläufigen Mitteilung geben M. VEČEŘA, D. ŠNOBL und L. SYNEK[1] weitere Beiträge zur *Mikroelementaranalyse* bekannt. Sie testen verschiedene Oxyde auf ihre Eignung und finden, daß die Wirksamkeit der Oxyde von ihrer Fähigkeit abhängt, atomaren Sauerstoff abzuspalten. Die Verff. nehmen an, daß die organische Substanz durch den abgespaltenen Oxydsauerstoff in homogener Phase oxydiert wird. Für die Wirksamkeit der Oxydfüllung ist die Größe der Oberfläche nur wenig maßgebend. Bezüglich der Verwendung von MnO_2 als Absorptionsmittel für Stickoxyde fanden die Verff., daß sich $MnO(OH)_2$ besser eignet als MnO_2. Ein Zusatz von Trägersubstanz zu MnO_2 bewährt sich nicht.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 281–283 (1960). Forsch.-Inst. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

G. KAINZ

Einen verbesserten Brenner zur Bestimmung von 20–50 g-Proben fester organischer Präparate nach der Methode von R. WICKBOLD[1] beschreiben L. L. FARLEY, F. L. DETERT, S. W. NICKSIC und W. P. WEBB[2]. Proben von 20 g lassen sich mit dem im Original genau beschriebenen Brenner in 10–15 min bei der **Temperatur von 550–600° C verbrennen.**

[1] Angew. Chem. **64**, 133 (1952); **69**, 530 (1957); vgl. diese Z. **142**, 133 (1954); **161**, 377 (1958). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 142–143 (1960). Calif. Res. Corp., Richmond, Calif. (USA).

KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung von Kohlenstoff-14 und von Tritium haben D. R. CHRISTMAN und C. M. PAUL[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2] bezüglich einer Steigerung der Empfindlichkeit und einer Herabdrückung der Erfassungsgrenze auf etwa 1 Impuls je Minute verbessert. Dies gelang den Verff. durch Anwendung eines Koinzidenzzählers und zweier von einem Ring aus Zählrohren umgebenen Proportionalzähler, in die die gasförmigen Proben zur Aktivitätsmessung gebracht

werden. — *Zur Verbrennung sehr flüchtiger organischer Substanzen* verwenden die Verff. ein Rohrsystem, das es gestattet, den Sauerstoff von *beiden* Seiten in das Verbrennungsrohr zur Probe zu geben. Auf diese Weise lassen sich Explosionen vermeiden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 131—132 (1960). Brookhaven Nat. Lab., Upton, L. I., N.Y. (USA). — [2] Christman, D. R., u. A. P. Wolf: Analyt. Chemistry **27**, 1939 (1955); vgl. diese Z. **153**, 41 (1956). Klaus Brodersen

Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Arsen in organischen Substanzen beschreibt W. Merz[1]. Sie beruht auf der von W. Schöniger[2] eingeführten Methode der Verbrennung in einem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben („Kolbenmethode"). Die übliche Halterung für die Substanz aus Platin, das sich wegen der Legierungsbildung mit Arsen als ungeeignet erweist, wird durch Quarz ersetzt („phosphorbeständiges" Platin ist jedoch ebenfalls geeignet). Die Arsenbestimmung selbst erfolgt photometrisch über das Arsenmolybdänblau. Durch Messung bei verschiedenen Wellenlängen (Absorptionsmaximum 835 nm) kann man den Meßbereich erweitern. Die Ergebnisse entnimmt man den entsprechenden Eichkurven. Die Verbrennungsgase einer Probenmenge von einigen Milligrammen werden in 10 ml etwa 0,01 n wäßriger Jodlösung adsorbiert (10 min), wobei gleichzeitig Arsen(III) zu Arsen(V) oxydiert wird. Die Lösung wird sodann in einem Meßkölbchen mit 1 ml Molybdatreagens (1%ig in 2,5 n Schwefelsäure) versetzt, 1 ml 0,5%ige Hydrazinsulfatlösung wird zugegeben und das Kölbchen 10 min im siedenden Wasserbad erwärmt. Danach wird sofort abgekühlt und nach dem Auffüllen innerhalb 1 Std gegen eine analoge Blindlösung gemessen. Der Jodüberschuß stört nicht. Die erreichte Genauigkeit einer Einzelbestimmung liegt bei $\pm 0{,}2$ Absolutprozent. Untersucht wurden *Tetraphenylarsoniumchlorid* und *1-(o-Arsenophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsaures Natrium*.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 640—646. Badische Anilin u. Sodafabrik Ludwigshafen/Rhein. — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). E. Bankmann

Eine Halbmikromethode zur Bestimmung von Fluor und Phosphor in organischen Verbindungen, die die beiden Elemente enthalten, geben Ch. Eger und J. Lipke[1] an. Es handelt sich um eine Kombination der Fluorbestimmung nach Ch. Eger und A. Yarden[2] mit der Phosphatbestimmung nach D. N. Bernhardt und A. R. Wreath[3] nach Aufschluß der Probe mit Natriumperoxyd in der Bombe und Trennung der Fluorid- und Phosphationen über Austauscher. Die Trennung erfolgt über 3 teilweise hintereinander geschaltete Austauschersäulen, die mit Paraffin ausgekleidet sind und deren Durchlaufgeschwindigkeit mit einem Kunststoffmembranventil auf 4—5 ml/min eingestellt wird. Säulen und Ventil sind genau beschrieben und in Schnittzeichnungen wiedergegeben. Für die Ausführung beziehen sich Verff. auf [2] und [3]. *Brom*, *Chlor* und *Schwefel* lassen sich bei der Methode mitbestimmen. Der Fehler beläuft sich im Durchschnitt für Fluor auf $-0{,}7\%$ und für Phosphat auf $-1{,}2\%$.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 548—555 (1959). Sci. Dep., Ministry Defence, Tel-Aviv (Israel). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 512 (1956); vgl. diese Z. **154**, 160 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **27**, 440 (1955); vgl. diese Z. **149**, 289 (1956).
E. Müller, Würzburg

2. Qualitative und quantitative Analyse

Ein indirektes Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Mono- und Dibutylphosphat in Tributylphosphat gründet S. Siekierski[1] auf die Beobachtung, daß Zirkonium aus etwa 1 m Perchlorsäurelösung mit Tributylphosphat (TBP) nicht extrahiert werden kann, jedoch in die organische Phase übergeht, wenn Mono- (MBP) oder Dibutylphosphat (DBP) zugegen ist. In der wäßrigen Phase ermittelt man dann das verbleibende Zirkonium komplexometrisch. — *Ausführung.* Zur Aufstellung entsprechender Eichkurven schüttelt man 20 min lang 15 ml einer 0,016 m; 0,0032 m oder 0,0006 m Lösung von Zirkoniumperchlorat in 1 m Perchlorsäure (Zirkonium bestimmt man in der Standardlösung gravimetrisch) mit 15 ml des mit bekannten MBP- und DBP-Mengen versehenen reinen TBP. Durch Zentrifugieren bewirkt man Phasentrennung und versetzt 10 ml der wäßrigen Phase zur Zirkoniumbestimmung nach J. S. Fritz und M. O. Fulda[2] mit 10 ml ÄDTA-Lösung von einer Konzentration, die höher ist als stöchiometrisch erforderlich wäre. Hierauf fügt man 20 ml Wasser und 1—2 Tr. 0.4%ige wäßrige Eriochromcyanin R-Lösung zu, neutralisiert mit 2 m Ammoniak bis zum Auftreten intensiver Amarantviolettfärbung und säuert mit 0,3—0,7 ml 1:1 verd. Perchlorsäure an. Den ÄDTA-Überschuß titriert man nunmehr mit Zirkoniumperchloratlösung (Umschlag von Orangegelb nach Rot). Auf diese Weise sind $2 \cdot 10^{-5}$ Mol DBP und $5 \cdot 10^{-5}$ Mol MBP im Liter auf $\pm 20\%$ genau erfaßbar. Im Konzentrationsbereich von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l betragen die Fehler $\pm 2—5\%$. Bis zu 5% Butylalkohol stören nicht. Die getrennte Bestimmung von DBP und MBP ist nicht möglich.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 551—556 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss. Warschau (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1206 (1954); vgl. diese Z. **147**, 120 (1955). H. Freytag

Zur Bestimmung von Formaldehyd und Polyoxymethylen nebeneinander empfiehlt Z. Bellen[1] eine indirekte Methode, bei der zuerst das freie Formaldehyd durch Kondensation mit Dimedon[2] (5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion) in wasserunlösliches Formaldimedon übergeführt wird, das nach Auflösen in Äthanol mit NaOH-Maßlösung titriert wird und bei der danach die Summe von Formaldehyd und Polyoxymethylen durch Rücktitrierung des zur Oxydation dieses Gemisches in alkalischem Medium unverbrauchten Jods[3] ermittelt wird. Für die Kondensierungreaktion mit Dimedon ist der p_H-Wert des Mediums von großer Bedeutung; der gefundene optimale Wert (p_H 4,6) charakterisiert dabei auch das Medium, in dem die Depolymerisierung der anwesenden Formaldehydpolymere am langsamsten verläuft. — *Ausführung. a) Zur Bestimmung von freiem Formaldehyd* wird die 0,25—0,40 mMol des freien Formaldehyds enthaltende Menge der Probe in einem 200 ml Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml 0.25%iger wäßriger Dimedonlösung und 70 ml Pufferlösung (102 ml 0,2 m Essigsäure + 98 ml 0,2 m Natriumacetatlsöung) versetzt und 3 Std unter zeitweisem Rühren bei Raumtemperatur stehengelassen. Der gebildete Niederschlag wird in eine G 4-Fritte filtriert, 10mal mit je 5 ml Wasser gewaschen, dann in reinem Äthanol gelöst (das auf der Fritte befindliche, wasserunlösliche Polyoxymethylen bleibt auch in Äthanol ungelöst). Die erhaltene Formaldimedonlösung wird darauf mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert; falls die visuelle Endpunktsermittlung nicht zuverlässig gelingt, soll die Titration unter potentiometrischer Verfolgung (Glas/Kalomel- oder Antimon/Kalomel-Elektroden) vorgenommen werden. — *b) Zur Bestimmung der Summe von Formaldehyd und Polyoxymethylen* wird die etwa 1,5 mMol der beiden Substanzen enthaltende Probe in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben nacheinander mit 10 ml Wasser, 50 ml 0,1 n Jodlösung und 50 ml 1 n NaOH-Lösung versetzt und nach

mäßigem Durchmischen 10 min im Dunkel stehengelassen. Darauf werden 55 ml 1 n Salzsäure zugefügt und das freigesetzte überschüssige Jod wird mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke titriert. — Die Analysenfehler betragen nach Versuchen an synthetischen Gemischen etwa $\pm 1\%$ relativ.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 13—18 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allg. Chem., Warszawa (Polen). — [2] Vorländer, D.: diese Z. **77**, 241 (1929). — Romijn, G.: diese Z. **36**, 18 (1897). M. Hřivnáč

Die Fällungsprodukte von Caprolactam mit Kaliumquecksilberjodid haben H. Sikorska-Tomicka und K. Czerepko[1] in Fortsetzung früherer Versuche[2] näher untersucht und festgestellt, daß je nach den Bedingungen (p_H-Wert, Caprolactamkonzentration, Zusammensetzung des Reagenses) Niederschläge von verschiedenen Eigenschaften erhalten werden. Versetzt man 100 ml 10%ige Caprolactamlösung mit 5 ml konz. Salzsäure und gibt überschüssige neutrale Reagenslösung (6 g $HgCl_2$ + 15 g KJ in 100 ml) tropfenweise unter stetem Rühren zu, so besitzt der gebildete Niederschlag (nach Abfiltrieren und Trocknen bei Raumtemperatur) eine weißgelbe Farbe, FP 86—87° C und die Zusammensetzung $[(C_6H_{11}ON)H]_5 \cdot HgJ_4 \cdot {}^1/_2\, H_2O$ (Mol.-Gew. 1034,3). Schon in der Kälte unterliegt er im Wasser einer teilweisen Hydrolyse; er ist in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme des Petroläthers) leicht löslich. Die Empfindlichkeit der Fällungsreaktion beträgt 5 mg Caprolactam/ml Lösung. — Der aus verdünnten, etwa 1%igen Caprolactamlösungen bei $p_H < 1$ gefällte Niederschlag besitzt eine grünbraune Färbung und FP 79—81° C. Bei der Fällung mit Neßlerschem Agens in stark alkalischem Medium von NaOH werden amorphe, milchweißgefärbte Niederschläge erhalten, die trotz ihrer geringen Beständigkeit eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit auf 1 mg Caprolactam/ml Lösung ermöglichen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 3—6 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad., Białystok (Polen). — [2] Czerepko, K., u. H. Sikorska-Tomicka: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 44 (1957); vgl. diese Z. **168**, 284 (1959).
M. Hřivnáč

Komplexometrische Bestimmung von Diacetyl. C. Hennart und E. Merlin[1] bestimmen Diacetyl durch Überführen in den Nickelkomplex des Diacetyldioxims und komplexometrische Titration des überschüssigen Nickels. — *Arbeitsweise.* In einen Erlenmeyer-Kolben gibt man 25 ml 1 n Hydroxylaminhydrochloridlösung (70 g in 200 ml Wasser, mit Alkohol zum Liter aufgefüllt) sowie 25,00 ml einer genau eingestellten 0,2 m Nickelreagenslösung, welche durch Auflösen von 12,5 g Nickelacetat-tetrahydrat und 41 g Natriumacetattrihydrat in 250 ml Wasser gewonnen wird. Zu dieser Lösung gibt man die zu bestimmende Substanzprobe und kocht zur Darstellung des Nickelkomplexes 4 Std am Rückfluß. Danach wird abkühlen gelassen, mit 50 ml Ammoniak versetzt, in einem 250 ml-Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Nun wird die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. 25 ml werden zur komplexometrischen Bestimmung mit 0,3 g Murexidreagens (Gemisch von 0,1 g Murexid und 10 g Ammoniumchlorid) versetzt und mit einer 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Entfärben der violetten Lösung titriert.

[1] Chim. analytique **41**, 287—289 (1959). ORGAFRANCE, Lab. de Villiers-Saint-Georges (S.-et-M). (Frankreich). E. Bayer

Zum Nachweis und zur Erkennung von Desoxyzuckern auf Papierchromatogrammen benutzen A. P. MacLennan, H. M. Randall und D. W. Smith[1] eine Mischung von Vanillin mit Perchlor- oder Schwefelsäure. Bei der absteigenden

Chromatographie werden zur Entwicklung 2 Lösungsmittel verwendet, die unterschiedliche R-Werte ergeben. Die R-Werte beziehen Verff. auf Rhamnose. Die Lösungsmittel sind 1. 1-Butanol-Pyridin-Wasser (6:4:3) und 2. 1-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5). Das Sprühmittel wird erhalten durch Mischung gleicher Volumina von 1%iger Vanillinlösung in Äthanol und 3%iger Perchlorsäure. Die Mischung soll erst vor dem Gebrauch hergestellt werden. Gelegentlich kann die Säure durch Schwefelsäure gleicher Konzentration ersetzt werden. Nach dem Besprühen werden die Chromatogramme 2—5 min bei 80—90° C erhitzt. Die Auftragung der Lösungen zur Untersuchung geschieht mit 5—10 μg der Probe und 5 μg L-Rhamnose als Bezugsgröße. Selbst bei gleichen R-Werten sind die Färbungen der einzelnen substituierten Desoxyzucker verschieden, so daß eine Identifizierung möglich ist. In einer Tabelle werden für 27 Desoxyzucker die R-Werte der beiden Lösungsmittel und die Farbreaktionen angegeben. Es ist bei den Färbungen darauf zu achten, wie diese sich im Laufe von 24 Std verändern.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2020—2022 (1959). Univ. Ann Arbor, Mich., und Univ. Madison, Wis. (USA). B. Rossmann

Über die Bestimmung von Gluconolacton und Galaktonolacton und deren freie Säuren mit der Hydroxamatmethode berichtet O. G. Lien jr.[1]. Den Untersuchungen liegen die Methoden von A. F. Brodie und F. Lipmann[2] sowie von O. Cori und F. Lipmann[3] zugrunde, die auf der von S. Hestrin[4] fußen. Unter anderem kann man folgendermaßen vorgehen: Die Probe bringt man mit Salzsäure auf p_H 1,5—2,0 und erhitzt sie in 1 ml-Portionen im Autoklaven auf 120° C bei ~ 1 atü, um die Säuren in ihre Lactone überzuführen. Nach Kühlen in kaltem Wasser gibt man 2 ml Hydroxylaminreagens (siehe unten) hinzu, dann 1 ml 4 n Salzsäure und 1 ml Eisen(III)-chloridlösung (siehe unten). Der p_H-Wert soll 1,2 ± 0,2 betragen. 10 min nach dem Eisenchloridzusatz mißt man die Extinktion bei 540 nm. Will man die Lactone allein bestimmen, unterläßt man das Ansäuern und Erhitzen zu Anfang. Die Werte entnimmt man Eichkurven von reinen Substanzen. — *Hydroxylaminreagens.* Man mischt gleiche Teile 4 m Hydroxylaminhydrochloridlösung und 4 n Natronlauge und stellt mit dem einen oder anderen Partner auf p_H 8,0 ein, nur 4 Std haltbar. — *Eisen(III)-chloridlösung.* Man löst 100 g des Salzes (Hexahydrat?, Ref.) in 0,1 n Salzsäure zum Liter.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1363—1366 (1959). Univ. Berkeley, Calif. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **212**, 677 (1956). — [3] J. biol. Chemistry **194**, 417 (1952). — [4] J. biol. Chemistry **180**, 249 (1949). E. Müller, Würzburg

Zur polarographischen Analyse von Polyphenylen verwenden L. Silverman, W. G. Bradshaw und M. E. Shideler[1] *Tetrahydrofuran-Wasser-Gemische als Lösungsmittel*, in dem sich Tetrabutylammoniumjodid als Leitsalz verwenden läßt und in dem noch höhere Diffusionsstromstufen erhalten werden als in Dioxan-Wasser-Gemischen. — Es wird im Tetrahydrofuran-Wasser-Gemisch (3:1) mit 0,20 g Leitsalz je 10 ml Gemisch gearbeitet. Vor Aufnahme des Polarogramms an der Tropfelektrode (t = 2,6 sec bei −2,0 V, $m^{2/3}t^{1/6}$ = 1,279 $mg^{2/3}\,sec^{-1/2}$ bei 47 cm Hg-Säule) wird 2—3 min mit Helium von Sauerstoff befreit. Wird stets mit Blindproben verglichen, so sind die Höhen der Diffusionsstromstufen für *Biphenyl* ($E_{1/2}$ = −2,3 V) und für die 3 isomeren *Terphenyle* ($E_{1/2}$ = −2,3 V) für Gehalte von 0,05—0,5 mg/ml der Konzentration linear proportional. Auch *Nitrobenzol* wird unter gleichen Bedingungen reduziert. Es liefert ein Dreistufenpolarogramm ($E_{1/2}$ = −0,48, −0,86 und −2,70 V). 2 Stufen werden für Lösungen von *p-Bromdiphenyl* ($E_{1/2}$ = −1,62 und −2,43 V), *2-Bromnaphthalin* ($E_{1/2}$ = −1,52 und

−2,43 V), *Anthracen* ($E_{1/2}$ = −1,55 und −2,38 V) und *Pyren* ($E_{1/2}$ = −1,75 und −2,39 V) erhalten. Reduziert werden auch *Naphthalin* ($E_{1/2}$ = −2,34 V), *Phenanthren* ($E_{1/2}$ = −2,31 V) und *Triphenylen* ($E_{1/2}$ = −2,23 V).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1669—1671 (1959). Atomics Internat. North Amer. Aviation Inc., Canoga Park, Calif. (USA). K. Cruse

Gaschromatographische Trennung und Identifizierung von Abbauprodukten von Porphyrinen. H. V. Moorley, F. P. Cooper und A. S. Holt[1] zeigen, daß die Gaschromatographie zur Trennung und Identifizierung der beim oxydativen oder reduktiven Abbau von Porphyrinen auftretenden Spaltprodukte angewandt werden kann. Die beim oxydativen Abbau entstehenden Verbindungen werden an einer 1,2 m langen (7 mm ⌀), mit Apiezon M auf Kieselgur (Celite 545, säuregewaschen) 1:4 gefüllten Säule (300 theoretische Böden) bei 200° C und einem Trägergasdurchfluß von 75 ml He/min getrennt. Die relativen, auf Chinolin bezogenen Retentionsvolumina betragen für *Maleinsäureimid 0,22*, *Citraconsäureimid 0,30*, *3-Methyl-4-Äthylmaleinsäureimid 0,59* und für *Hämatinsäureimid-methylester 2,90*. Die genannten Verbindungen wurden in den *Oxydationsprodukten von Mesoporphyrin IX* neben 2 weiteren, nicht identifizierten Substanzen nachgewiesen. Über die Trennung der beim reduktiven Abbau entstehenden Alkylpyrrole werden keine näheren Angaben gemacht.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 1018. Div. Applied Biol., Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). E. Bayer

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Für die Bestimmung von Safrol und Methylsalicylat in alkoholfreien Getränken unterwirft J. B. Wilson[1] die Probe der Dampfdestillation, verseift die Ester, extrahiert das Safrol mit Chloroform und bestimmt die Salicylsäure im Rückstand. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird von der Hauptmenge CO_2 durch Umgießen von einem Gefäß in das andere befreit. 250 ml werden mit 10 ml Alkohol versetzt und der Dampfdestillation unterworfen. Man sammelt 150 ml Destillat in 20 ml Alkohol, wäscht den Kühler 3 mal mit je 5 ml Alkohol nach und füllt in einem 200 ml-Meßkolben mit Wasser auf. 50 ml werden mit 5 ml 0,1 n Natronlauge 20 min am Rückfluß erhitzt. Man überführt die Lösung mit etwa 25 ml Chloroform in einen 125 ml-Scheidetrichter und schüttelt 1 min horizontal im Kreise. Die Chloroformphase wird unter Nachspülen mit 1—2 ml Chloroform durch ein Filter in einen 100 ml-Meßkolben abgelassen. Man extrahiert noch 3 mal mit 25, 25 und 20 ml und füllt zur Marke auf. Dann mißt man die Extinktion in 1 cm-Quarzzellen bei 287 und 308 nm gegen Chloroform und errechnet aus der Differenz mit Hilfe einer Eichkurve (4—50 ppm) den Gehalt an Safrol. — Die wäßrige Lösung wird in einem Becherglas zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in einem 100 ml-Meßkolben in 15—25 ml warmem Wasser gelöst. Dazu gibt man 2 ml Essigsäure (10 ml Eisessig auf 100 ml verdünnt) und 2 ml Eisen(III)-chloridlösung (1 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 25 ml Wasser gelöst, nach 15 min filtriert, auf 100 ml verdünnt), mischt und füllt auf 100 ml auf. Man mißt die Extinktion bei 530 nm gegen einen Reagentienblindansatz und entnimmt den Gehalt einer Eichkurve.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 696—698 (1959). Food and Drug Admin., Washington, D.C. (USA). Margot Zimmermann

Das Verfahren zur Erkennung naturreiner Weine an Hand des „K-Wertes“ von H. Rebelein[1] hat P. G. Garoglio[2] auf seine Zuverlässigkeit bei der Beurteilung verschiedener Arten italienischer Weine geprüft. Verf. kommt zu dem Schluß, daß die von Rebelein angegebene Beziehung zwischen den Gehalten an Glycerin, Butylenglykol und Alkohol keine allgemeine Gültigkeit hat, sondern von den unterschiedlichen Bedingungen bei der Gärung verschiedenartiger Mostsorten beeinflußt wird. Der „K-Wert“ könne daher auch nicht als universell gültige Konstante zur Charakterisierung naturreiner Weine benutzt werden.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 296, 403, 420 (1957); vgl. diese Z. **159**, 308 (1957/58); **160**, 382 (1958). — [2] Rivista di Viticoltura e di Enologia-Conegliano **1960**, Nr. 1, 8 Seiten. Univ. Florenz (Italien). F. Schärtl

Zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Weinen verwenden M. J. Pro, A. Etienne und F. Feeney[1] ein Vakuumsystem. — *Ausführung.* Die geschlossene Weinflasche wird in ein Eis-Kochsalzbad (unter 0° C) gestellt (30 min für 0,4 l- und 1 Std für 0,8 l-Flaschen). Dann wird die Flasche geöffnet und schnell Natronlauge (1,5 ml je 100 ml Wein) zugegeben. Die Flasche wird sofort mit einem Gummistopfen verschlossen, aus der Eismischung herausgenommen, einige Minuten geschüttelt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. 50 ml der Probe und 3 ml 10%ige Wasserstoffperoxydlösung werden in den Reaktionskolben der Apparatur einpipettiert, dessen Gewinde sorgfältig abgedichtet ist. Es wird gerührt und 1 min evakuiert. Man mißt den Dampfdruck in Zentimeter Quecksilber auf 0,5 mm genau. Darauf werden 10 ml 85%ige Phosphorsäure hinzugefügt, 5 min wird schnell gerührt, dann an die Quecksilbersäule angeschlossen und wieder der Druck abgelesen. Zur Berechnung wird von dem Gesamtdruck der Anfangsdruck und der Druck, der der Phosphorsäure entspricht, abgezogen. Man erhält dann Gramm CO_2/100 ml Wein $= [PV/(273 + t°\,C)] \cdot 14{,}327$.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 679—683 (1959). Alcohol a. Tobacco Tax Div. Lab., Washington, D.C. (USA). Johanna Sepp

Zur Bestimmung von Glycerin in Wein und Säften nehmen K. G. Bergner und H. Meyer[1] eine papierchromatographische Abtrennung vor und colorimetrieren nach Oxydation mit Perjodsäure[2] das aus dem Glycerin entstehende Formaldehyd mit Chromotropsäure[3]. — *Arbeitsweise.* 0,01—0,05 ml Wein werden auf einen 20×23 cm großen Bogen Schl. & Sch.-Papier 2043 b M aufgetragen. Der Durchmesser der Startflecken soll nicht größer als 10 mm sein. Der Bogen wird mit Klebestreifen zu einem Zylinder geformt und in eine Kristallisierschale in ein mit starkem Filtrierpapier ausgekleidetes Weckglas gestellt. Nachdem einige Stunden mit Lösungsmitteldampf gesättigt worden ist, chromatographiert man aufsteigend mit etwa 10 ml wassergesätt. n-Butanol—n-Propanol (4:1) bei 40—44° C im Trockenschrank. Nach etwa 3 Std ist der obere Rand des Zylinders erreicht. Man läßt an der Luft trocknen, besprüht das Vergleichschromatogramm mit einer Mischung aus 9 Vol 5%iger Silbernitratlösung und 1 Vol 25%igem Ammoniak, hängt es 15—20 min in einen Trockenschrank von 100—105° C und schneidet die entsprechenden Glycerinflecken aus den anderen Streifen aus. Man eluiert 30 min mit 3 ml Wasser. In einen graduierten Schüttelzylinder gibt man 2 ml des Eluats und 0,5 ml Perjodsäurelösung (2,14 g $NaJO_4$ werden in 1 n Schwefelsäure zum Liter gelöst), setzt nach 15 min 0,5 ml As_2O_3-Lösung (25 g As_2O_3 + 11,5 g NaOH + 0,1 g KJ zu 1 l in Wasser gelöst) und nach 10 min 0,5 ml 0,3%ige wäßrige Silbersulfatlösung zur Ausfällung des Jodids zu. Man füllt auf 5 ml (oder bei Glyceringehalten über 12 g/l auf 10 ml) auf, schüttelt und filtriert. 1 ml des Filtrats wird in einem Reagensglas (20×180 mm) mit 1 ml täglich frisch bereiteter

Chromotropsäurelösung (0,1 g in 20 ml Wasser) und aus einer Bürette mit 8 ml Schwefelsäure (3 + 1) versetzt, 30 min in einem siedenden Wasserbad erhitzt und abgekühlt. Nach 30 min mißt man die Extinktion in 10 oder 20 mm-Küvetten mit Filter S 57 im Elko II. — Wenn der p_H-Wert des zu untersuchenden Weines unter 4,2 liegt, müssen die störenden Säuren entfernt werden, indem man 10 ml mit 3 ml Amberlite IR-4 B 15 min stehen läßt und gelegentlich umschüttelt. Ist der p_H-Wert dann immer noch kleiner als 4,2, so muß mehr Austauscher zugegeben werden.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 49—52 (1960). Chem. Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart. — [2] Thaler, H., u. W. Roos: diese Z. **131**, 36 (1950). — [3] Bremanis, E.: diese Z. **130**, 44 (1949/50). Margot Zimmermann

Branntwein. F. Cacace, M. Ikram und M. L. Stein[1] verwenden zur Bestimmung von *Methanol*, *Äthanol*, *Acetal*, *Essigsäureäthylester* und *Acetaldehyd* eine hintereinandergeschaltete Kolonne aus einer 1 m-Säule (4 mm ∅) mit Didecylphthalat auf Kieselgur (Celite 22) und einer 2 m-Säule (6 mm ∅) mit Polyäthylenglykol auf Kieselgur. Die Trenntemperatur beträgt 85° C und der Trägergasdurchfluß 4 l/Std. Die angegebenen Verbindungen werden auch in *Aquavit* und *Cognac* unter gleichen Bedingungen nachgewiesen. Wasser wird aus den Branntweinen vor der Chromatographie durch Zugabe von wasserfreiem Kupfersulfat ausgeschieden. — Die in Abbildungen gezeigten Chromatogramme weisen zum Teil sehr starke „Schwanzbildung" auf.

[1] Ann. Chimica **49**, 1383—1390 (1959). Univ. Rom (Italien). E. Bayer

R. J. Bouthilet und W. Lowrey[1] bestimmen *gaschromatographisch die Fuselöle (Isoamyl-, Isobutyl-, n-Propyl- und n-Butylalkohol) in Weinbrand*. — *Ausführung*. 20 ml Weinbrand werden in einen Destillierkolben gefüllt und bei 95° C Badtemperatur bis auf 0,8—1 ml abdestilliert. Dann wird abgekühlt und auf 1 ml mit absol. Äthanol aufgefüllt. 0,015 ml dieser Lösung werden gaschromatographiert an einer Flexon-Säule (Nr. 70001 zum Gaschromatographen GC-2 der Fa. Beckman Instr.) bei Empfindlichkeit 1,350 mA, 130° C und mit Wasserstoff als Trägergas. Mittels Eichkurven wird aus der Bandenfläche auf den Gehalt an Isoamyl-, Isobutyl- und n-Propylalkohol geschlossen. Obgleich die überschüssige Menge an Äthanol (und gegebenenfalls Wasser) eine starke „Schwanzbildung" (Überladung!) verursacht und somit bis zum Isoamylalkohol zwischen den einzelnen Banden nie die Nullinie erreicht und keine eindeutige Trennung erzielt wird, ist nach den angegebenen Werten die Bestimmung auf 1,3—3,1% genau.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 634—637 (1959). E. & J. Gallo Winery, Modesto, Calif. (USA). E. Bayer

Als Lösungsmittel für die Fettanalyse in Lebensmitteln sind die chlorierten Lösungsmittel *Tetrachlorkohlenstoff*, *Trichloräthan* und *Perchloräthylen* nach I. R. Sherman[1] besser geeignet als der bisher üblicherweise verwendete Äther. Äther ist schwierig zu reinigen, hat einen niedrigen Siedepunkt und ist gefährlich; er hat nur eine geringe Durchdringkraft und seine Wirkung wird durch kleine Mengen Feuchtigkeit verringert. Dagegen zeigen die vorgeschlagenen Lösungsmittel diese Nachteile nicht. Sie können nicht nur zur Extraktion von *Futtermitteln* und *Fleischprodukten*, sondern auch für *frische Eier* und *Eipulver*, für *Hundekuchen*, *Federn*, *Fleisch*, *Holz*, *Fischmehl* u. a. Verwendung finden. Die Extraktion ist, besonders bei größeren Partikeln, wesentlich vollständiger als mit Äther. Diese Lösungsmittel sind nicht entflammbar und chemisch stabil, sie müssen nicht getrocknet werden, sind billig und nicht giftig.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 646—647 (1959). Sherman Res. Labs., Sylvania Ave., Toledo, Ohio (USA). Margot Zimmermann

Die quantitative Fettsäureanalyse von Sojabohnen-, Leinsamen-, Korn-, Sonnenblumensamen- und Erdnußöl durch Gaschromatographie beschreiben B. M. Craig und N. L. Murty[1]. Die Ergebnisse werden mit denen von synthetischen Mischungen und mit Jodzahlbestimmungen verglichen. Es zeigt sich gute Übereinstimmung. Die Herstellung der Testmischungen, der verwendeten stationären Phase und das Verhalten der einzelnen Säuren werden im einzelnen beschrieben. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Es wurde ein selbstgebauter Gaschromatograph verwendet, der mit Gow-Mac-Wärmeleitfähigkeitszellen ausgerüstet war. Der Brückenstrom betrug 160—200 Milliamp. Der Schreiber wurde im 2,5- oder 5 mV-Bereich betrieben. Das als Trägergas verwendete Helium wurde vorgeheizt. Die Arbeitstemperatur betrug 205° C. Zur Trennung diente eine Mischung aus Bernsteinsäure-Diäthylenglykolpolyester (4:1 Gew/Gew) auf Firebrick C-22 (40—60 mesh). Die Säule hatte eine Länge von etwa 1,80 m.

[1] J. Amer. Oil Chemist's Soc. **36**, 549—552 (1959). Nat. Council, Saskatoon, Saskatchewan (Canada). D. Jentzsch

Über die quantitative Bestimmung der Fettsäuren des Olivenöls berichten J. Gracián, E. Vioque und M. Pilar de la Maza[1]. Verff. verwenden zur Bestimmung der ungesätt. Fettsäuren die spektrophotometrische A.O.C.S.-Methode[2]; die gesätt. Fettsäuren werden nach S. H. Bertram[3] abgetrennt und nach einem früher von E. Vioque, A. Vioque und M. Pilar de la Maza[4] beschriebenen Verfahren (einer Weiterentwicklung der von H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch[5] angegebenen Methode) chromatographisch bestimmt. Diese kombinierte Arbeitsweise ist relativ schnell und benötigt nur kleine Ölmengen. Außerdem gestattet sie eine zuverlässige Bestimmung der gesätt. Fettsäuren (im Gegensatz zur Ester-Destillationsmethode).

[1] Nature (London) **184**, 1941 (1959). Inst. Grasa, Sevilla (Spanien). — [2] Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, A.O.C.S. Tentative Method Cd 7—48. — [3] Z. Unters. Lebensmittel **55**, 179 (1928); vgl. diese Z. **78**, 86 (1929). — [4] Grasas y Aceites **9**, 168 (1958). — [5] Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955). Johanna Sepp

Über den Nachweis von Butylhydroxyanisol (BHA) in Fetten haben J. Wurziger und U. Chandra[1] Untersuchungen angestellt. Sofern 2,6-Dichlorchinonchlorimid zum Nachweis verwendet wird, ist mit Störungen durch Räucheressenzen, Rauchkondensate und bestimmte Gewürzextrakte, z. B. aus Koriander, Muskat und Senf zu rechnen, da bei deren Anwesenheit ebenfalls mehr oder weniger starke blaue Färbungen erhalten werden. Der positive Ausfall der Indophenolblaureaktion ist daher kein eindeutiger Beweis für die Anwesenheit von BHA. Der Nachweis muß in diesem Falle noch auf andere Weise geführt werden. Hierfür eignet sich nach den Erfahrungen der Verff. die Rotfärbung der Lösung bei der Verseifung bei Anwesenheit von BHA. Diese Färbung wird von andern Substanzen nicht gegeben. — *Arbeitsvorschrift.* 5 g Fett werden durch Erhitzen mit 20 ml 2 n alkoholischer Kalilauge auf dem siedenden Wasserbad verseift. Nach Zugabe von 10 ml Wasser läßt man bei Zimmertemperatur stehen. Bei BHA-Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,004% beginnt sich die Lösung meist innerhalb 2 Std rötlich bis rot zu färben und erreicht ein Farbmaximum nach etwa 12 Std. Will man auch Konzentrationen unter 0,004% noch erfassen, so muß man eine größere Fettmenge zunächst mit Alkohol extrahieren. Der Extrakt wird dann nach Zugabe von KOH auf dem Wasserbad erhitzt. Eine stark braune bzw. gelbbraune Färbung der Seifenlösung kann die Erkennung eines dem BHA zuzuschreibenden roten Farbtones erschweren. In diesem Falle gibt man die Seifenlösung nach 12stündigem

Stehen über eine Säule aus Al_2O_3 von 10 cm Länge. Bei Anwesenheit von BHA ist die abfließende Lösung rötlich bis rot gefärbt.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **55**, 281 (1959). Hyg.-Inst., Hansestadt Hamburg L. Acker

Zur Bestimmung von freien Lysin-ε-Aminogruppen in Baumwollöl modifizieren B. P. Baliga, M. E. Bayliss und C. M. Lyman[1] das von F. Sanger[2] beschriebene Verfahren. — *Arbeitsweise.* 1 g gut gemischte Probe wird mit 1 g Natriumhydrogencarbonat in 10 ml Wasser sowie 0,4 g 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in 10 ml Äthanol versetzt und unter mäßigem Rühren 22 Std in einem Wasserbad auf 40° C gehalten. Danach schüttelt man mit 50 ml Aceton und 100 ml peroxydfreiem Äther, verwirft nach der Phasentrennung die obere Schicht und schüttelt die untere Phase noch 2mal mit 100 ml Äther aus. Nach Entfernung des Äthers wird nach Zugabe von 100 ml 6 n Salzsäure 18 Std am Rückfluß gekocht und nach beendeter Hydrolyse die Säure durch Eindampfen im Vakuum verflüchtigt. Durch Extraktion mit wasserfreiem Äther werden geringe Mengen etwa vorhandener ätherlöslicher Dinitrophenylaminosäuren entfernt, der Rückstand wird mit genau 40 ml Wasser gut umgerührt und filtriert. Von dieser Lösung, welche die wasserlöslichen Dinitrophenylaminosäuren enthält, gibt man genau 0,4 ml (graduierte Pipette) als Strich auf Whatman-Papier Nr. 3 MM (18,5×22,25 cm) und chromatographiert 6 Std mit Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:1) als Fließmittel. Aus dem an der Luft in einem dunklen Raum getrockneten Chromatogramm wird die durch ε-Dinitrophenyllysin bedingte große Zone mit dem R_f-Wert von 0,5 herausgeschnitten und mit 25 ml n-Salzsäure extrahiert (Abbildung der Apparatur im Original). Nach Auffüllen mit n-Salzsäure in einem 25 ml-Meßkolben wird bei 363 nm photometriert. Die Auswertung erfolgt mittels einer Eichkurve, die aus reinem ε-Dinitrophenyllysinhydrochlorid (Herstellung vgl.[3]) für den Bereich 0—50 mg/25 ml aufgestellt wird.

[1] Arch. Biochemistry **84**, 1—6 (1959). Agric. and Mech. Coll. of Texas System, College Station, Texas (USA). — [2] Biochemic. J. **39**, 507 (1945). — [3] Porter, R. R., u. F. Sanger: Biochemic. J. **42**, 287 (1948). H. Garschagen

Fluorbestimmung in Kartoffeln und Tee. K.-E. Quentin, S. W. Souci und J. Indinger[1] wenden die früher mitgeteilte Methode zur Bestimmung des Fluors in Lebensmitteln[2] auf die Untersuchung der *Fluorverteilung in Kartoffeln* und des *Fluorgehaltes von Tee* und *Teeaufgüssen* an. Dabei stellen sie fest, daß über 75% des Fluors in der äußeren Schicht der Kartoffelknolle lokalisiert sind und in den Schälabfall gelangen. Der recht hohe Fluorgehalt der verschiedenen Teesorten geht bei der üblichen Teeaufgußbereitung zu etwa 90% in das Getränk über.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **111**, 173—179 (1960). Balneolog. Inst., Univ. München und Dtsch. Forsch.-Inst. Lebensmittelchem., München. — [2] Quentin, K.-E., u. J. Indinger: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **110**, 249 (1959); vgl. diese Z. **175**, 118 (1960). Margot Zimmermann

Sulfhydryl-Gruppen in Weizen-Glutenen bestimmen W. C. Schaefer, C. A. Wilham, R. J. Dimler und F. R. Senti[1] *durch potentiometrische Titration.* Dabei wird festgestellt, daß Glutene verschiedener Herkunft zwischen 6,4 und 9,8 μ Äqu. Jod je Gramm Protein reduzieren und daß die unterschiedliche Zusammensetzung die Backfähigkeit beeinflußt. — *Arbeitsweise.* Die Weizenproben werden vermahlen, mit wasserfreiem n-Butylalkohol extrahiert und dann 3 min mit 0,01 n Essigsäure unter Stickstoff homogenisiert. Man zentrifugiert und verwendet die überstehende Lösung zur Messung. Die Lösung wird bei Zimmertemperatur unter Stickstoff in regelmäßigen Zeitabständen mit Jodlösung (siehe unten) versetzt, und die Potentialänderungen werden mit Platin-Kalomel-Elektroden über ein p_H-Meter gemessen. Der

Endpunkt zeigt sich in einem deutlich erkennbaren Wendepunkt in der Kurve. — *Jodlösung.* Man verdünnt eine gesätt. Jodlösung in 0,01 n Essigsäure auf die gewünschte Konzentration und stellt gegen Natriumarsenit ein. Zum Beispiel werden zur Titration von 1 g Gluten bzw. 10 g Mehl zwischen 20–50 ml $3 \cdot 10^{-4}$ n Jodlösung verbraucht.

[1] Cereal Chem. **36**, 431—441 (1959). Northern Regional Res. Lab., Peoria, Ill. (USA). URSULA BAUMANN

Bestimmung des Geruchswertes von mexikanischen Knoblaucharten. Zur Bestimmung von *Allicin*, das den typischen Knoblauchgeruch bedingt, geben N. ALFONSO und E. LOPEZ[1] eine Modifikation der Methode von H. JÄGER[2] an. — *Arbeitsweise.* 50 g Knoblauch werden mit 100 g Wasser bei 22—37° C 3 min in einem Mixer zerkleinert. Nach 2 min Stehenlassen wird homogenisiert, und mit einer Pipette werden 10 ml der Suspension in einen tarierten 100 ml-Kolben mit 60 ml 15%iger Trichloressigsäurelösung gegeben. Man bestimmt durch Wägung die zugefügte Menge Knoblauch, füllt mit Trichloressigsäurelösung auf und filtriert durch ein Whatman-Filter Nr. 42. 20 ml des Filtrats werden mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure geschüttelt und 1 Std stehen gelassen. Die Reaktionsmischung schüttelt man mit 40, 20 und 10 ml Essigester aus, vereinigt die Extrakte und extrahiert sie mit 2 mal 50 ml 2 n Ammoniak. Die vereinigten ammoniakalischen Lösungen werden mit 10 ml Essigester ausgeschüttelt. Nach 40 min mißt man die Absorption der ammoniakalischen Lösung bei 370 nm gegen 2 n Ammoniak. Aus einer Eichkurve entnimmt man die vorhandene Menge Brenztraubensäure. mg Brenztraubensäure/kg Knoblauch = gefundene Menge Brenztraubensäure in $g \cdot 0{,}3285 \cdot 5\ x/y \cdot z$. Dabei bedeuten x = Gesamtgewicht der Suspension, y = Gewicht des aliquoten Teiles von 10 ml, z = Gesamtgewicht des eingesetzten Knoblauchs. Die Faktoren für die Umrechnung auf Allicin und Alliin betragen 1,8409 bzw. 2,0113. — Die Gesamtschwefelbestimmung wird ebenfalls nach H. JÄGER[2] vorgenommen. — Verff. bestimmen *Alliin*, *Allicin* und *Gesamtschwefel* in 4 verschiedenen Knoblaucharten.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **111**, 410—413 (1960). Inst. Invest. Tecnologicas, Mexico D. F. (Mexico). — [2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288**, 145 (1955); vgl. diese Z. **150**, 63 (1956). MARGOT ZIMMERMANN

Vitamine. *Über die Ergebnisse von Gemeinschaftsuntersuchungen von Vitamin A in Ölen* berichtet E. BRUNIUS[1]. Die Untersuchungen beziehen sich auf die von der „Vitamin Assay Commission" der „Food Division" der „Internationalen Union für reine und angewandte Chemie" empfohlene Methode. Das Vitamin A wird aus dem Unverseifbaren nach der Vorschrift der U.S. Pharmacopeia isoliert und spektrophotometrisch bestimmt. Als Faktor für die Umwandlung von $E^{1\%}_{1\,cm}$ 325 nm in IE Vitamin A wurde 1830 festgelegt. Bei Ölen wie den meisten *Fischleberölen* und Vitamin A-Konzentraten (1. Gruppe) genügt eine Korrektur nach MORTON-STUBBS. Bei Ölen der 2. Gruppe (*Walleberöle* und andere Öle mit einem hohen Anteil an irrelevantem Material) muß das Unverseifbare vorher chromatographisch gereinigt werden. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen, an denen sich über 30 Laboratorien der verschiedensten Staaten beteiligten, sind in 28 Tabellen niedergelegt. Der durchschnittliche Verlust an Vitamin A bei der Chromatographie betrug 2,4—2,5%, der Gesamtverlust bei der ganzen Bestimmung 3,5—4,4%. Die Streuung zwischen einzelnen Laboratorien betrug bei der 1. Gruppe 6–8%, bei der 2. Gruppe 10—14%.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 657–678 (1959). Nat. Inst. Publ. Health, Stockholm (Schweden). L. ACKER

Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung von Pantothensäure mit Lactobacillus casei und L. plantarum[1] stellt M. F. Clarke[2] an. Unter gleichen Versuchsbedingungen ist bei L. plantarum die freigesetzte Säure eine lineare Funktion des Logarithmus vom Calciumpantothenatgehalt, bei L. casei ist der lineare Teil der S-förmigen Kurven dagegen kurz. Man erreicht hier aber eine größere Empfindlichkeit.

[1] Vg. dazu Clarke, M. F.: Analyt. Chemistry **29**, 135 (1957); vgl. diese Z. **158**, 315 (1957). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 1243—1246 (1959). Woman's Medical College of Pennsylvania, Philadelphia, Pa. (USA). E. Müller, Würzburg

Den Einfluß von Wasser auf die Bestimmung von Tocopherolen hat A. Hobson-Frohock[1] untersucht. Bei der papierchromatographischen Trennung, die der Bestimmung der einzelnen Tocopherole vorausgeht, muß berücksichtigt werden, daß bereits das Papier bei Elution mit Äthanol oder anderen Lösungsmitteln und auf Zugabe von α,α'-Dipyridyl und Eisen(III)-chlorid eine meßbare und sehr unterschiedliche Extinktion gibt. Dadurch wird besonders die Bestimmung kleiner Mengen an Tocopherolen erschwert. Verf. fand, daß die Anwesenheit von Wasser die Extinktion der zu untersuchenden Lösung stark beeinflußt. Nach der papierchromatographischen Trennung wird zwar das wasserhaltige Fließmittel sorgfältig entfernt, aber das Papier für die Blindprobe wird nicht in gleicher Weise getrocknet. Durch die im Papier verbliebenen Wassermengen kann der Blindwert höher sein als die mit geringen Mengen an Tocopherolen erhaltenen Extinktionen. Eine sorgfältige Trocknung des Papiers für die Blindprobe wird daher angeraten.

[1] Analyst **84**, 567—568 (1959). Dunn Nutritional Lab., Cambridge (England). L. Acker

Zur Identifizierung von Pesticid-Rückständen in Früchten, Gemüsen und tierischen Fetten verwenden W. P. McKinley und J. H. Mahon[1] die Papierchromatographie. Die Pesticide werden in der Arbeitsweise von F. A. Gunther und R. C. Blinn[2] mit Benzol von den Früchten und Gemüsen extrahiert. Fette werden mit Chloroform behandelt. Die Extraktrückstände der Pflanzenmaterialien werden einer Verteilung im Lösungsmittelsystem n-Hexan-Acetonitril unterworfen[3]. Dann werden sie direkt oder nach Reinigung an einer Florisil-Kolonne zur Papierchromatographie auf Whatman-Papier Nr. 1 verwendet. Es werden 3 Systeme benutzt: *A.* Stationäre Phase 14% 2-Phenoxyäthanol in Äthyläther; Laufmittel 2,2,4-Trimethylpentan, *B.* 4% Paraffin liqu. in Äthyläther; 40%iges wäßriges Pyridin, *C.* 2% Paraffin in Äthyläther; 70%iges wäßriges Aceton. Für 52 Substanzen sind die R_f-Werte in allen 3 Systemen angegeben. Die sehr ausführliche Arbeitsvorschrift möge im Original nachgelesen werden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 725—734 (1959). Food a. Drug. Labs., Ottawa (Canada). — [2] Analysis of Insecticides and Acaricides, Interscience Publ. Inc., New York, 1955. — [3] Jones, L. R., u. J. A. Riddick: Analyt. Chemistry **24**, 569 (1952); vgl. diese Z. **139**, 309 (1953). Johanna Sepp

Nachweis und halbquantitative Bestimmung von chlorierten organischen Pesticid-Resten in Nahrungsmitteln durch Papierchromatographie. P. A. Mills[1] empfiehlt folgende *Arbeitsweise: Große Früchte (Äpfel, Birnen, Citrusfrüchte usw.)* werden unter lebhaften Schütteln mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wird durch wasserfreies Natriumsulfat filtriert und der Rückstand in wenig Petroläther aufgenommen. *Kleine weiche Früchte, frische, konservierte* oder *gefrorene Gemüse, Beeren* usw., *trockene Futtermittel* wie *Alfalfa-Mehl* oder *geschnittenes Heu* werden mit Isopropylalkohol vermischt und dann weiter mit Benzol oder Hexan behandelt.

Die Lösung wird zentrifugiert, das Lösungsmittel gerade bis zur Trockne in einem Luftstrom verdunstet und der Rückstand mit wenig Petroläther aufgenommen. *Tierische und pflanzliche Fette* werden bis zum Flüssigwerden erwärmt und durch ein trockenes Filter filtriert. *Butter* wird auf 50° C erhitzt bis das Fett sich getrennt hat und dann durch ein trockenes Filter dekantiert. *Käse* und *Milch* werden zunächst mit Natrium- oder Kaliumoxalat und Isopropylalkohol behandelt und dann mit Äthyläther und Petroläther extrahiert. *Tierisches Gewebe* wird mit Natriumsulfat entwässert und mit Petroläther in der Zentrifuge ausgezogen. Für die Reinigung, die für die nachfolgende Papierchromatographie sehr gründlich erfolgen muß, wird eine Kombination mehrerer Techniken verwandt, und zwar die Acetonitril-Kohlenwasserstoff-Verteilung nach L. R. Jones und J. A. Riddick[2] und die Perkolation durch Adsorptionsmittel. Die ausgewählten Adsorbentien sind Florisil, MgO-Celite und Schwefelsäure-Celite. Die Papierchromatographie stützt sich auf die von L. C. Mitchell[3] ausgearbeitete Methode. Da sich die Arbeitsweise nicht in kurzem Referat zusammenfassen läßt, sei zur genauen Orientierung auf das Original verwiesen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 734—740 (1959). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 569 (1952); vgl. diese Z. **139**, 309 (1953). — [3] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 891 (1956); vgl. diese Z. **157**, 68 (1957). Johanna Sepp

---

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Eine Methode zur jodometrischen Kupferbestimmung in Carbonatit, einem in Transvaal/Afrika vorkommenden Erz, welches bis zu 5% Cu, 10—50% Calcium- oder Eisenoxyd und 1—8% P_2O_5 enthält, beschreibt F. v. S. Toerien[1]. — *Ausführung.* Man versetzt 1—2 g der Probe in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit je 10 ml konz. Salpeter- und Phosphorsäure, setzt 2 ml Perchlorsäure zu, erhitzt bis zum Auftreten von Nebeln und weitere 20 min zur Schwefeloxydation, setzt nach dem Abkühlen 120 ml Wasser zu, kocht zur Lösung aller Salze auf, versetzt tropfenweise mit 1%iger Oxalsäurelösung zur Reduktion des Permanganates und mit 2—3 g Natriumfluorid zur Ausfällung des Thoriums, fügt nun noch 15 ml 30%ige Natriumacetatlösung und nach dem Abkühlen 2—3 g Kaliumjodid zu, schüttelt um und titriert nach 15 sec mit Natriumthiosulfatlösung (siehe unten) auf Gelbfärbung. Man versetzt die Lösung jetzt mit einigen Tropfen 1%iger Stärkelösung und titriert bis zum Endpunkt (Entfärbung der Lösung) weiter. — *Thiosulfatlösung.* Man löst 32 g kristallisiertes Natriumthiosulfathydrat und 30 g Soda in Wasser, fügt 5 ml Chloroform zu, verdünnt auf 8 l und bewahrt in dunklen Flaschen auf. 1 ml = 0,001 g Cu.

[1] Analyst **84**, 565—567 (1959). Rio Tinto Min. Ser. Afr. (Pvt) Ltd., Phalaborwa N. O. Transvaal. Klaus Brodersen

Für die colorimetrische Bestimmung von Eisen in Kalksteinen, Silicaten und feuerfesten Steinen schlagen P. F. Collins, H. Diehl und G. F. Smith[1] als neues Reagens *2,4,6-Tripyridyl-s-triazin* (TPTZ) vor. Fe^{2+}-Ionen bilden damit in acetatgepufferter Lösung eine violette Verbindung von der Formel $[Fe(TPTZ)_2]^{2+}$, die als Jodid isoliert werden konnte und in der TPTZ als dreizähliger Ligand fungiert. Die Farbe ist mindestens 32 Std stabil. Bei Gegenwart von Perchlorat oder Jodid kann der Komplex mit Nitrobenzol extrahiert werden. Der molare Extinktionskoeffizient ist in Nitrobenzol ein klein wenig höher als in Wasser (24,1 bei 595 nm gegen 22,6 bei 593 nm). Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Ag^{+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, MoO_4^{2-}, CN^{-},

$C_2O_4^{2-}$ und NO_2^- stören. — *Ausführung.* Die Einwaage mit 3—5 mg Fe_2O_3 schließt man mit 1 g Na_2CO_3 + 1 g Borax im elektrolytisch versilberten Nickeltiegel auf, löst die erkaltete Schmelze unter gelindem Erwärmen mit 10 ml Wasser und 5 ml Salzsäure und verdünnt im Meßkolben auf 250 ml. Einen Teil davon filtriert man, versetzt 5 ml des Filtrats mit 2 ml 10%iger Hydroxylammoniumchloridlösung (siehe unten), 5 ml 0,001 m TPTZ-Lösung und 10 ml einer Pufferlösung, die 2 m an Natriumacetat und 2 m an Essigsäure ist, füllt im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 593 nm. Mit den Reagentien wird in gleicher Weise ein Blindwert ermittelt. — Von *Substanzen mit geringem Eisengehalt*, z. B. *Graniten*, schließt man 3 g mit 5 g Na_2CO_3 und 5 g Borax auf, löst mit 100 ml Salzsäure und 200 ml Wasser und verfährt ähnlich wie oben. Enthält die Probe *viel Eisen* (Diabase), so vermindert man Einwaage und Reagentien entsprechend. Bei *Glas* und *Sand* gibt man zur Einwaage, die 0,5—1 mg Fe_2O_3 enthalten soll, 2 ml Wasser und 4 ml Flußsäure (bei Sand kein Wasser), dampft mit 1 ml Perchlorsäure zur Trockne ein und noch ein zweites Mal mit 2 ml Flußsäure. Den Rückstand löst man mit 20 ml Salzsäure und 50 ml Wasser. *Kalkstein* löst man direkt mit 20 ml Wasser und 10 ml Salzsäure. — *Hydroxylammoniumchlorid* befreit man von Eisen, indem man 1 l der 10%igen Lösung mit 10 ml 0,001 m TPTZ-Lösung und 1 g $NaClO_4$ versetzt und mit Nitrobenzol extrahiert. Ebenso wird die *Pufferlösung* nach Reduktion mit 10 ml 10%iger Hydroxylammoniumchloridlösung enteisent.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1862—1867 (1959). Univ. Ames, Iowa und Univ. Urbana Ill. (USA). G. Denk

Zum Aufschluß schwerlöslicher Eisenerze empfiehlt O. Quadrat[1] sein schon früher[2] beschriebenes Glühverfahren mit einem Gemisch aus 5 Teilen Natriumcarbonat und 1 Teil Kaliumoxalat. Das Oxalat erleichtert die Diffusion der Alkalioxyde in die unlöslichen Silicate und damit deren Übergang in ihre lösliche Form. Das bei der Zersetzung in der Hitze aus dem Oxalat entstehende Kohlenmonoxyd reduziert einen Teil (etwa 25,7—32,9%) der Eisen(III)-oxyde zu Eisen(II)-oxyd, wodurch die Basizität der Masse erhöht wird. — *Ausführung.* 0,5 g der fein zerkleinerten Probe vermischt man im kleinen Porzellantiegel (30 mm hoch, 25 mm oberer Durchmesser) mit 1 g des vorerwähnten Natriumcarbonat-Kaliumoxalat-Gemisches. Hierauf erhitzt man bei bedecktem Tiegel 5 min lang mit kleiner Flamme, dann 10 min bei 700—760° C. Das Gemisch schmilzt nicht, sondern sintert. Nach weiteren 10 min kühlt man den Tiegel ab, gibt ihn in eine Schale mit 5 ml Wasser + 10 ml konz. Salzsäure (D 1,19) und erwärmt mäßig. Binnen 15 min ist die Masse völlig zersetzt und die Kieselsäure fällt aus. Anschließend reduziert man Eisen(III) mit Zinn(II)-chlorid und titriert wie üblich mit Permanganat oder Dichromat. Benutzt man anstelle des Porzellantiegels einen Platintiegel, so kann man nach Zersetzung der Röstmasse die Lösung zur Bestimmung der Kieselsäure und der anderen Bestandteile des Erzes verwenden. Der Aufschluß kann bei geringer Abänderung der Arbeitsweise auch im Nickeltiegel erfolgen. Die Methode eignet sich auch zum Aufschluß von in Salzsäure unlöslichen Manganerzen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 405—408 (1959). Chem.-technol. Hochsch. Prag (ČSR). — [2] Quadrat, O.: Chem. Listy **13**, 137 (1919); **15**, 195 (1921). H. Freytag

Zur Anreicherung und Bestimmung von Platin und Palladium in Erzen und Konzentraten im Mikrogrammbereich verwenden M. E. V. Plummer und F. E. Beamish[1] in Fortführung einer früheren Untersuchung[2] eine Methode, die, abweichend von der üblichen Extraktion der Platinmetalle mit Blei-Silber und anschließender Kupellation, auf der Reduktion der Platinmetalle zusammen mit Eisen,

Nickel und Kupfer durch Kohle in einer Soda-Borax-Schmelze beruht. Die entstandene Legierung wird von der Schlacke befreit und zur weiteren Verarbeitung (Kationenaustausch) in den geeigneten Säuren gelöst. Einige Nachteile der kürzlich beschriebenen Arbeitsweise[2] wie sehr große Erzproben, Spezialgraphittiegel, Hochfrequenzofen und anderes sind beseitigt. — *Ausführung.* 100 g Erzkonzentrat (Sudbury-Erz, hier mit 40,70% Fe, 5,20% Cu, 6,14% Ni, 34,00% S, 5,10% SiO_2, 2,0% CaO, 4,5% Al_2O_3 und 2,0% MgO) werden in einer Porzellanschale von 15 cm ⌀ 2 Std bei 980° C geröstet. Der Abbrand (81,6 g) wird so zerkleinert, daß er ein 45 mesh-Sieb passiert, mit 42,4 g Soda, 27 g Borax und 9,5 g Graphitpulver vermischt und in einem feuerfesten Tontiegel in einen gasbeheizten Ofen bei 1050° C gebracht (Monarch Engng. Furnace, Curtis Bay, Md., USA). Innerhalb von 30 min wird die Temperatur auf 1485° C gesteigert. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen. Der Metallregulus (etwa 20 g) wird von anhaftenden geringen Schlackenresten durch leichtes Hämmern befreit und, wie zuvor beschrieben[2] chromatographisch und spektrographisch[3] analysiert. Die erzielbare Genauigkeit ist mit der nach der klassischen Blei-Silberextraktionsmethode erhaltenen durchaus vergleichbar. Die Schlacken enthalten kein Pt und Pd mehr. Nickel stört hier nicht, während es bei der klassischen Arbeitsweise zu Verlusten an Platinmetallen führen kann. Der Schmelzpunkt der Extraktionslegierung kann durch Zugabe von Kupferoxyd etwas variiert werden. Die Reproduzierbarkeit der Methode wird an synthetischem Sulfidkonzentrat (64,6 g FeS, 7,5 g CuS, 9,3 g NiS, 5,1 g SiO_2, 4,5 g Al_2O_3, 2,0 g CaO und 2,0 g MgO — 95 g) mit bekannten Mengen Platin und Palladium nach obiger Methode überprüft. 99,3% und 98,2% des zugesetzten Platins bzw. Palladiums werden wiedergefunden, während die „Bleimethode" unter optimalen Bedingungen Werte von 98,8% bzw. 98,1% ergibt[4,5]. Die Bestimmung der Platinmetalle nach der chromatographischen Trennung erfolgt hier mit Diacetyldioxim (Pd) und Thiophenol[6].

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1141—1143 (1959). Univ. Toronto, Ont. (Canada). — [2] Plummer, M. E. V., C. L. Lewis u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **31**, 254 (1959); vgl. diese Z. **174**, 224 (1960). — [3] Hoffman, I., A. D. Westland, C. L. Lewis u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **28**, 1174 (1956); vgl. diese Z. **155**, 383 (1957). — [4] Fraser, J. G., u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **26**, 1474 (1954); vgl. diese Z. **147**, 146 (1955). — [5] Hoffman, I., u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **28**, 1188 (1956); vgl. diese Z. **155**, 383 (1957). — [6] Currah, J. E., W. A. E. McBryde, A. J. Cruikshank u. F. E. Beamish: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 120 (1946).

E. Bankmann

Zur Bestimmung von Kupferspuren in pflanzlichem Material (Kartoffeln) hat L. Walewski[1] die Aufschlußmethoden nach Kjeldahl (mit Schwefel- und Salpetersäure) und nach G. Middleton und R. E. Stuckey[2] (mit Salpetersäure und darauf folgendem Erhitzen des Trockenrückstandes) miteinander verglichen. Die Resultate der Cu-Bestimmung stimmen nach beiden Methoden befriedigend überein. Die Aufschlußmethode nach Middleton und Stuckey ist rascher auszuführen als die Kjeldahl-Methode, außerdem entfällt bei der ersten Methode das Neutralisieren der überschüssigen Schwefelsäure. — *Arbeitsvorschriften.* Die Kartoffeln werden gesäubert und mit in Glasapparatur bidestilliertem Wasser gewaschen. Sie werden zerquetscht, der Brei bei 80—90° C getrocknet und auf 1 mm Korngröße zerkleinert. *a) Kjeldahl-Methode.* Etwa 1—5 g des Trockenmaterials übergießt man im 100 bis 250 ml-Kjeldahl-Kolben mit 68%iger Salpeter- und 96%iger Schwefelsäure (5 + 2 ml; bei 5 g Einwaage 10 + 8 ml) und erwärmt leicht. Man unterbricht das Erwärmen bis die erste heftige Reaktion (Stickstoffoxydentwicklung) vorüber ist und erhitzt weiter auf dem Sandbad unter Ergänzung der Salpetersäure (10 + 15 bzw. 18 + 30 ml) mittels Pipette. Der Aufschluß ist beendet, wenn die Flüssigkeit

(nach 2—5 Std) völlig farblos geworden ist. — *b) Methode nach Middleton und Stuckey.* 1—5 g Trockensubstanz übergießt man im 1 l-Becherglas mit 5 ml (1 g Einwaage) bzw. 8—20 ml (5 g Einwaage) 68%iger Salpetersäure und fügt etwas Schwefelsäure (0,15 bzw. 0,5 ml) zu. Auf dem Sandbad bringt man binnen 30 min zur Trockne. Nach dem Auskühlen setzt man einige Milliliter Salpetersäure (insgesamt 4—6 bzw. 5—8 ml) hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und verdampft bei Sandbadtemperatur (320—360° C) zur Trockne. Der Rückstand wird mit 1—3 ml Salpetersäure befeuchtet und erneut zur Trockne gebracht. Wird der Rückstand heller, so fügt man die letzen Male rauchende Salpetersäure zu. Die Verbrennung ist beendet, wenn der Rückstand weiß geworden ist (Dauer 1,25—2,5 Std). — *Kupferbestimmung.* Den Rückstand nach der Kjeldahl-Methode nimmt man mit Wasser auf und erhitzt bis zum Auftreten weißer Dämpfe zur Zerstörung der Nitrosylschwefelsäure. Den nach der zweiten Methode erhaltenen Rückstand löst man in nicht zu großer Menge heißer 2 n Salzsäure. Zu beiden Proben gibt man 10 ml 20%ige wäßrige Natriumcitratlösung und neutralisiert mit 20%igem Ammoniak gegen Thymolblau (0,1% in 20 Vol.-%igem Äthanol) bis p_H 9. Man füllt mit bidestilliertem Wasser bis zu 30 ± 1 ml auf, versetzt mit 1 ml 0,1%iger wäßriger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und schüttelt mit 25 ml Tetrachlorkohlenstoff 2 min lang aus. Photometriert wird mit Blaufilter, die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 215—218 (1959). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. Lódź (Polen)— [2] Analyst **79**, 138 (1954). H. Freytag

Anthocyane trennen V. Jiráček, J. Netušil und R. Ivšinová[1] in den methanolischen Extrakten von Blüten durch Anwendung besonders langer (100 cm) Filtrierpapierstreifen (Whatman Nr. 1) im Durchlaufverfahren. Die Trennung dauert mit n-Butanol/Eisessig/Wasser (10:1:3) als Lösungsmittel 72—100 Std. — Es werden sehr gute Auftrennungen erzielt. In manchen Fällen bewährt sich n-Propanol/3%ige Salzsäure (65:35) besser. Die Methode wurde auch bei *Zuckern* und *Aminosäuren* mit Erfolg angewandt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 659—663 (1959). Karls-Univ., Prag (ČSR). E. Bayer

Zur Arsenbestimmung in Petroleum-Crack-Katalysatoren und Teeren haben D. Liederman, J. E. Bowen und O. I. Milner[1] eine *spektralphotometrische* Methode ausgearbeitet, die auf der von V. Vašák und V. Šedivec[2] angegebenen Reaktion von Arsenwasserstoff mit Silberdiäthyldithiocarbaminat in Pyridin beruht. 0,03 µg As können noch in Verdünnungen von 1—100 ppb (Teile je Milliarde Teile der Probe) bestimmt werden. Alle verwendeten Reagentien müssen auf das sorgfältigste gereinigt werden. — *Ausführung. I. Arsenbestimmung in Katalysatoren.* Von unter 0,05% Arsen enthaltenden Proben werden 0,6 g, von über 0,05% enthaltenden 0,3 g mit 3 ± 0,2 g Natriumperoxyd gemischt, mit 1 ± 0,2 g Natriumperoxyd im 30 ml-Nickeltiegel überschichtet und 0,5 Std bei 525° ± 25° C aufgeschlossen. Die erhaltene Schmelze laugt man mit 50 ml Wasser aus, kocht 10 min, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf (Lösung A). — *a) Kobaltoxyd-Molybdänoxyd-Aluminiumoxyd-Katalysatoren.* 25 ml Lösung A (mit bis zu 10 µg As) werden mit Schwefelsäure (1:1) bis gerade zur Auflösung von Aluminiumhydroxyd angesäuert, mit 12 ml der Säure im Überschuß versetzt, mit Wasser auf 48 ml verdünnt und mit 2 ml 15%iger Kaliumjodidlösung und 5—6 Tr. 20%iger Zinn(II)-chloridlösung in konz. Salzsäure versetzt. 3,8 ml Silberdiäthyldithiocarbaminatlösung (siehe unten) werden in den Arsenwasserstoffabsorber (im Original beschrieben) gefüllt; zur Probelösung im Entwicklungsgefäß werden 5 ± 0,1 g metallisches Zink gegeben. Man läßt den

Arsenwasserstoff 45—50 min entwickeln und leitet ihn durch den Absorber. Dann füllt man die Absorberlösung mit Pyridin wieder auf 3,8 ml auf und photometriert in 1 cm-Küvetten bei 540 nm gegen unbehandelte Silberdiäthyldithiocarbaminatlösung. — *Herstellung der Silberdiäthyldithiocarbaminatlösung.* Man mischt unter Kühlung (< 20° C) eine Lösung von 1,7 g Silbernitrat in 100 ml Wasser mit einer Lösung von 2,3 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat in 100 ml Wasser, filtriert das gelbe Silbersalz ab, wäscht mit Wasser, trocknet im Vakuumexsiccator bei Temperaturen unter 30° C und löst 1 g des Silbersalzes in 200 ml Pyridin. — *b) Chrom-Aluminium-Molybdänoxyd-Katalysatoren.* Man arbeitet wie unter 1. a) bis zum Verdünnen auf 48 ml, fügt tropfenweise 3%ige Wasserstoffperoxydlösung zu bis keine Blaufärbung durch Perchromsäure mehr auftritt und arbeitet wie unter 1. a) weiter. — *c) Platin enthaltende Katalysatoren.* Man säuert die Lösung im Scheidetrichter mit Schwefelsäure (1:1) an bis sich das Aluminiumhydroxyd gerade wieder auflöst, setzt 8 ml konz. Salzsäure zu, kühlt ab, versetzt mit 1 ml Zinn(II)-chloridlösung (siehe oben), verdünnt auf 90 ml, extrahiert 3mal mit je 15 ml n-Butylacetat, überführt die wäßrige Phase in einen 100 ml-Meßkolben, füllt mit Wasser zur Marke auf, bringt 15 ml dieser Lösung (< 10 μg As) in das Arsenwasserstoffentwicklungsgefäß, welches 12 ml Schwefelsäure (1:1) enthält, verdünnt auf 48 ml und arbeitet wie unter 1. a) weiter. — *I. Arsenbestimmung in Teer.* In einen 500 ml-Kjeldahl-Kolben bringt man 15 ml konz. Schwefelsäure, 20 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd, 2 Siedesteinchen und nach Abkühlen auf 0—5° C 100 ml der Probe (< 1 μg As) und fügt bei Dunkelfärbung weiteres Wasserstoffperoxyd bis zur Entfärbung zu. Man läßt $^1/_2$ Std am Rückfluß kochen, kühlt ab, überführt alles in einen Scheidetrichter, bringt die Säurephase in den Kjeldahl-Kolben zurück, wäscht die organische Phase mit 10 ml Wasser, vereinigt mit der Säurephase und dampft gegebenenfalls unter weiterem H_2O_2-Zusatz ein bis SO_3-Nebel auftreten. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf etwa 50 ml, kühlt nochmals, setzt 1 ml 15%ige Kaliumjodidlösung, 5—6 Tr. Zinn(II)-chloridlösung, 1 ml Isopropylalkohol und 5 g metallisches Zink zu, schließt das mit 3,8 ml Silberdiäthyldithiocarbaminatlösung gefüllte Absorptionsgefäß an und verfährt wie unter 1. a) weiter.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2052—2055 (1959). Socony Mobil Oil Co., Inc., Paulsboro, N. J. (USA). — [2] Chem. Listy **46**, 341 (1952); vgl. diese Z. **139**, 218 (1953).

KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung des Reinheitsgrades von Tannin gründet E. O. TURGEL[1] darauf, daß Acrichin oder Rivanol mit Tannin in Gegenwart von Elektrolyten unlösliche Salze fällen. Die dem Tannin beigemengten Gallussäuren werden nur durch Rivanol, aber nicht durch Acrichin gefällt. Die höher- und niedermolekularen Verunreinigungen des Tannins können also im Filtrat der Tanninfällung jodometrisch bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* 1 g Tannin und 1 g Na_2SO_4 löst man, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen in 50 ml Wasser. Dann erhitzt man 2—3 min im 70—80° C heißen Wasserbad und gibt im Verlauf von 10 min tropfenweise 20 ml 4%ige Acrichinlösung dazu. Man kühlt schnell ab und füllt auf 100 ml auf. Man filtriert, wobei man die ersten 35 ml verwirft, erhitzt 50 ml des Filtrats auf 70—80° C und fällt den Acrichinüberschuß mit 10 ml 50%iger KJ-Lösung. Dann füllt man auf 100 ml auf, filtriert wieder, verwirft die ersten 35 ml und bestimmt im übrigen Filtrat die Beimengungen nach der früher beschriebenen Methode für Gallussäuren[2]. Die Umrechnung der Beimengungen auf Gallussäure erfolgt nach $x = y'(6{,}275 - 0{,}023\,y)$ g Gallussäure/l (y Verbrauch an 0,1 n Jodlösung).

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 1590—1594 (1959) [Russisch]. — [2] TURGEL, E. O.: Ž. prikl. Chim. **30**, 819 (1957); vgl. diese Z. **162**, 145 (1958).

H. NIESWAND

Zur Bestimmung von 5-Acetylamino-1,3,4-thiadiazol-2-sulfochlorid(I) in technischen Zwischenprodukten der organischen Synthese haben N. Bellen und M. Szelagowska[1] das für reine Sulfochloride entwickelte Verfahren[2] (Hydrolyse des Sulfochlorids mittels wäßriger Pyridinlösung, Bestimmung der freigesetzten Cl^--Ionen nach Volhard) abgeändert, indem sie die Rücktitration mit NH_4SCN-Lösung, die durch die in den technischen Proben von I vorhandenen Verunreinigungen gestört wird, durch die unmittelbare Titrierung der freigesetzten Cl^--Ionen mit $AgNO_3$-Maßlösung unter potentiometrischer Verfolgung ersetzen. Die von vornherein anwesende Menge der freien Cl^--Ionen wird aus einem anderen Teil der zu untersuchenden Probe mit Wasser-Äthyläthergemisch extrahiert und im Extrakt potentiometrisch bestimmt. — *Ausführung.* a) Zur Bestimmung des Gesamtchlors werden etwa 0,5 g der fein gepulverten Probe in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben in 2 ml frisch redestilliertem Pyridin + 2 Tr. Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 50 ml Wasser und 10 ml Salpetersäure (1:1) versetzt. Nach gutem Durchmischen fügt man 10 ml Äthyläther zu und titriert unmittelbar darauf mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung unter Verwendung des Elektrodensystems $Ag/HgSO_4$. — b) Zur Bestimmung der freien Cl^--Ionen werden 0,5 g derselben zu untersuchenden Probe in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit einem Gemisch von 50 ml Äthyläther + 50 ml Wasser 2 min gut geschüttelt, danach mit 10 ml verd. Salpetersäure (1:1) angesäuert und gleich darauf wie oben potentiometrisch titriert. — Der Gehalt an I wird aus der Differenz beider Titrationen ermittelt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 9—11 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allgem. Chem., Warszawa (Polen). — [2] Drahowzal, F., u. D. Klamann: Mh. Chem. **82**, 470 (1951). M. Hřivnáč

Zur Analyse eines Polymerisates aus Methylisopropenylketon, Butadien und Acrylnitril verwenden G. B. Sterling, J. G. Cobler, D. S. Erley und F. A. Blanchard[1] das *Infrarotspektrum* des gummiartigen Produktes. Die Intensität der Bande bei 4,45 μ (C≡N-Valenzfrequenz) ist proportional dem Gehalt des Polymerisates an Acrylnitril, die der Bande bei 5,90 μ (C=O-Valenzschwingung) proportional dem Gehalt an Methylisopropenylketon, und die der Banden bei 10,98 μ ($R-CH-CH_2$) und bei 10,35 μ (trans-$R_1-CH=CH-R_2$) proportional dem Gehalt an Butadien. Da die Zusammensetzung der Polymerisate nie der des Monomerengemisches entspricht, ist es nur auf folgendem Wege möglich, Eichproben der Polymerisate bekannten Gehaltes an den zur Diskussion stehenden 3 Monomeren zu erhalten. Man bestimmt zunächst den Stickstoffgehalt des Polymerisates durch Verbrennung nach Dumas und berechnet daraus den Gehalt des Polymerisates an Acrylnitril. Anschließend werden Polymerisate mit radioaktiv markiertem ^{14}C-Methylisopropenylketon hergestellt. Aus der Aktivität der Produkte läßt sich dann der Gehalt an Methylisopropenylketon im Polymerisat ermitteln. Die weitere Elementaranalyse gibt Auskunft über den Gehalt an Butadien. — Im Original sind die Herstellung des ^{14}C-Methylisopropenylketons aus ^{14}C-Formaldehyd, die Herstellung der Polymerisate, die Messung der Radioaktivität und der Infrarotspektren eingehend beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1612—1615 (1959). Dow Chem. Co., Midland, Mich. (USA). Klaus Brodersen

0,001%-Gehalte der Inhibitoren Phenol und Hydrochinonmethylester in monomeren Acrylaten bestimmen R. J. Lacoste, S. H. Venable und J. C. Stone[1] colorimetrisch mit 4-Aminoantipyrin als Farbreagens. An Stelle des sonst bei dieser Reaktion verwendeten Ammoniakpuffers verwenden Verff. Boratpuffer. Da die Acrylate stören, wird vor der Bestimmung eine Abtrennung durch alkalische Extraktion durchgeführt. Verff. untersuchen den Einfluß von p_H, Temperatur und

Reagenskonzentration und geben folgende *Arbeitsvorschrift.* 5 ml des Monomeren werden in einem 125 ml-Scheidetrichter mit 5 ml 1,0 n Natronlauge geschüttelt. 2 ml der unteren, klaren, wäßrigen Lösung pipettiert man in ein 50 ml-Becherglas und gibt 18 ml Pufferlösung, die 0,4 m an Borsäure und 0,1 m an Natronlauge ist, sowie 0,1 ml 3%ige Aminoantipyrinlösung und 0,2 ml 10%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung zu. Der p_H-Wert soll jetzt bei 9,1—9,2 liegen. Die Absorption dieser Lösung — oder bei sehr starker Färbung die eines aliquoten Teiles einer entsprechenden Verdünnung mit 1,0 n Natronlauge — wird im Beckman-Spektrophotometer DK-2 in 1,00 cm-Quarzzellen bei 288 nm gemessen. — Hydrochinon in gleicher Menge stört nicht. Bei Anwesenheit der 10fachen Menge steigert sich die Absorption um etwa 13%. Diphenylphenylendiamin stört nicht, da es nicht in die wäßrige Lösung geht. p-Hydroxydiphenylamin gibt die gleiche Reaktion und darf nicht anwesend sein.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1246—1249 (1959). Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Die direkte Bestimmung von Wasser in Vinyläthern mit dem Karl Fischer-Reagens ist nach L. BARNES jr. und M. S. PAWLAK[1] möglich, wenn nicht Methanol, sondern eine Mischung aus Eisessig und Pyridin als Lösungsmittel verwendet wird. Methanol, Jod und Vinyläther reagieren sehr rasch miteinander zu Jodacetal, wodurch die Titration in Methanol nicht möglich ist. Das zur Stabilisierung des Karl Fischer-Reagenses verwendete Methylcellosolve setzt sich jedoch in der Eisessig-Pyridinlösung so langsam um, daß die Werte nicht beeinträchtigt werden. — *Ausführung.* 50 ml Eisessig-Pyridinmischung (200 ml Eisessig + 500 ml Pyridin) versetzt man mit 5—10 ml des Vinyläthers und titriert langsam mit Karl Fischer-Reagens nach der Dead stop-Methode unter Verwendung von Platindrähten als Elektroden. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. Die Maßlösung stellt man mit dest. Wasser, gelöst in 50 ml Eisessig-Pyridinlösung, ein.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1875—1876 (1959). Air Reduction Co., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). G. DENK

Zur konduktometrischen Bestimmung freier Säuren in Polyesterharzen entwickelt V. VALENTA[1] eine neue Methode, die darauf beruht, daß Maleinsäure und Phthalsäure sowohl in wäßriger Lösung, als auch in einem Wasser-Acetongemisch 1:1 mit gleichem Ergebnis konduktometrisch mit Lauge titrierbar sind. Die Titrationskurven zeigen 2 Knicke, die der Neutralisation der beiden Carboxylgruppen entsprechen. Der zweite Knick ist bei Vorliegen eines Gemisches beider Säuren weniger deutlich, der erste ist aber stets gut reproduzierbar. — *Ausführung.* 0,2 bis 0,3 g Polyesterharz löst man unter Rühren in 100 ml Aceton (p.a.) und pipettiert nach völliger Auflösung 100 ml dest. Wasser allmählich unter intensivem Rühren hinzu, damit der ausfallende Polyester sich in der wäßrigen Phase möglichst fein verteilt. Man taucht die Elektroden ein, wartet, bis sich die Leitfähigkeit stabilisiert hat, was etwa 10 min dauert, und fügt nun nach und nach 0,02 n wäßrige Natronlauge zu. Etwa vorhandenes Säureanhydrid wird mit erfaßt. Die Auswertung erfolgt wie üblich graphisch. Zur Berechnung bedient man sich des dem ersten Knick der Kurve entsprechenden Laugenverbrauchs und berechnet die Gesamtsäure als Maleinsäure. 1 ml der 0,02 n Lauge entspricht 2,32 mg Maleinsäure. Die Methode liefert gut reproduzierbare Werte mit einer Abweichung von ± 5% vom Mittelwert aus 5 Einzelbestimmungen, was ausreichend ist. Saure Ester werden bei der konduktometrischen Titration nicht erfaßt. Ihre Menge ergibt sich aus der Differenz zwischen dem durch Titration mit wäßriger Lauge gegen Phenolphthalein erhaltenen und dem konduktometrisch ermittelten Wert.

[1] Chem. Zvesti **13**, 610—620 (1959) [Slowakisch]. (Mit russ. und dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Kabel u. Isolierstoffe, Bratislava (ČSR). H. FREYTAG

Polyacryl- und Polymethacrylsäureester identifizieren E. A. Radell und H. C. Strutz[1] durch *gaschromatographische Analyse* der bei Pyrolyse auftretenden Spaltprodukte. An Stelle der Vorrichtung zur Einbringung einer Gasprobe wird an einem käuflichen Gaschromatographen (Perkin Elmer 154) ein U-Rohr (Schenkellänge etwa 5 cm, Rohrdurchmesser etwa 0,8 cm) aus Metall angeschlossen, welches mit Hilfe eines Metallbades aufgeheizt werden kann. In das U-Rohr werden etwa 5 mg des zu pyrolisierenden Polymeren eingebracht, 30 sec auf 500° C aufgeheizt und die Spaltprodukte mit dem Trägergas Helium in die Säule übergeführt. Getrennt wird am besten an einer 2 m-Säule mit Di-n-decylphthalat auf Kieselgur bei 100° C und einem Trägergasdurchfluß von 50 ml/min. Jedes Polymere ergibt ein charakteristisches Chromatogramm. Unter den angegebenen Pyrolysebedingungen wird hauptsächlich das jeweilige Monomere erhalten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1890—1891 (1959). Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y. (USA). E. Bayer

Zur Bestimmung von Aminoalkylalkoxysilanen vom Typus $[H_2N(CH_2)_x]_n Si(OR)_{4-n}$, die an kieselsäurehaltigem Material (Glastuch, Glasfäden, „Mineralwolle") adheriert sind, schlagen H. B. Bradley und D. J. Neal[1] eine einfache Art der Stickstoffbestimmung vor. Die Probe wird mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, wobei der gesamte Stickstoff als Ammoniak entweicht, der in Borsäurelösung aufgefangen und dort titriert wird. Die Methode ist rascher durchzuführen als die Bestimmung nach Kjeldahl. Adherierte Silane anderer Typen können auf diese Art nicht bestimmt werden. — *Ausführung.* Man bedeckt 1—2 g Probe in einem Nickeltiegel nach J. Lawrence-Smith mit 3 g trockenen KOH-Plätzchen und bringt den Tiegel in einem Vycor-Proberöhrchen (75 ml Inhalt) unter, das mit einem Gummistopfen mit Gaseinleitungsrohr und Gasentbindungsrohr verschlossen wird. Das Gasentbindungsrohr ist mit einer Vorlage verbunden, die 50 ml 0,3%ige Borsäurelösung und 3 Tr. Methylrotindicator enthält. Unter Durchleiten von Stickstoff (1 Blase/sec) erhitzt man elektrisch im Laufe von 20 min auf etwa 500° C, kühlt, wenn notwendig, den Gummistopfen mit einem Luftstrom und die Vorlage durch Eintauchen in Eiswasser, und titriert nach etwa 30 min langem Erhitzen die Vorlage mit 0,01 n Salzsäure. Die Ergebnisse sind auf etwa 10% genau.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1925—1926 (1959). Union Carbide Corp., Tonawanda, N. Y. (USA). A. Kurtenacker

Über die Bestimmung des Fungicids Captan (N-(Trichlormethylthio)-tetrahydrophthalimid) berichtet J. Roubert[1]. — *Arbeitsweise.* Man gibt in ein Reagensglas (9×9 cm) 1 ml der bis zu 50 μg enthaltenden Lösung von Captan in Chloroform, fügt 1 ml einer 2%igen alkoholischen Lösung von Resorcin zu und taucht in jedes Reagensglas einen Streifen Filterpapier (11×1 cm) Durieux 149. Nun stellt man in 6 cm Abstand von den Reagensgläsern eine Infrarotlampe von 250 Watt auf und läßt langsam, während etwa 4 Std verdampfen. Darauf untersucht man die Filterpapierstreifen unter der UV-Lampe. Es erscheint eine prächtige goldgelbe Fluorescenz, deren Breite durch Vergleichen mit Lösungen bekannten Gehaltes einen Rückschluß auf die Menge anwesenden Captans gestattet. Die Bestimmung ist im Bereich von 10—50 μg auf 5 μg genau.

[1] Chim. analytique **41**, 333—334 (1959). Ecole Nationale d'Agriculture d'Alger. E. Bayer

Eine laufende Kontrolle des Dichlordifluormethangehaltes in *zur Insektenausräucherung oder zur Sterilisierung benutzten Gemischen mit Äthylenoxyd* ist wegen der Entflammbarkeit des Äthylenoxyds sehr erwünscht. W. A. Affens, E. O. Haenni

und R. A. FULTON[1] bestimmen Äthylenoxyd nach der Methode von O. F. LUBATTI[2] durch Absorption in 1 n Schwefelsäure und Rücktitration der nicht verbrauchten Säure mit 0,2 n Natronlauge. Das Dichlordifluormethan wird mittels eines käuflichen Gasanalysators mit Wärmeleitmeßzelle (Gas Master mit M/T-filaments and sealed air reference, Gow Mac Instrument Co. Madison N. J.) bestimmt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1565—1568 (1959). Entomology Res. Div., US Dep. Agricult., Beltsville, Md. (USA). — [2] J. Soc. chem. Ind. **54**, 424 T (1935); vgl. diese Z. **108**, 250 (1937). E. BAYER

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Eine Methode zur Gehaltbestimmung von Succinylcholinchloridlösungen geben R. OKKEN und F. H. DE HAAS[1] an. Lösungen für parenteralen Gebrauch enthalten infolge Sterilisierung nicht nur Succinyldicholinchlorid, das allein wirksame Relaxans, sondern auch Succinylmonocholinchlorid, Brenztraubensäure und Cholinchlorid. Verff. haben ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem sie einmal eine Modifikation der Methode von D. VINCENT, G. SEGONZAC und M. C. VINCENT[2], die auf der Hydroxamsäuremethode von S. HESTRIN[3] beruht, und zum anderen die alkalische Esterverseifung (U.S.P.) benutzen. — *Ausführung.* 2 ml Probe versetzt man mit 0,8 ml alkalischer Hydroxylaminlösung (siehe unten), nach 30 sec mit 0,55 ml 2,4 n Salzsäure, mit 1 ml 0,15 m Eisen(III)-chloridlösung in 0,1 n Salzsäure und mit 10 ml Wasser. Gegen einen Blindansatz mißt man die Extinktion bei 500 nm und entnimmt die Werte aus Eichkurven des Di- und Monocholinesters. Man berechnet nach den Gleichungen $(b/a)px + (b/a)qy = d$ (Photometer) und $x + y = r$ (U.S.P.). Darin ist: a = Milliliter Probe mit x mÄquival. Diester und y mÄquival. Monoester; b = Milliliter Probe mit der Extinktion d; p = Extinktion von 1 mÄquival. Diester; q = Extinktion von 1 mÄquival. Monoester; r = mÄquival. Alkali für die Verseifung von 1 ml Probe. Die Extinktionen d, p und q bestimmt man nach HESTRIN[3]. Aus obiger Gleichung läßt sich x und y berechnen. Durch Multiplikation von x mit 198,7 und von y mit 239,5 erhält man die entsprechenden Mengen des Diesters bzw. Monoesters in Milligramm/a Milliliter Probe.

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 489—496 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Ann. pharmac. franç. **16**, 179 (1958); vgl. diese Z. **167**, 390 (1959). — [3] J. biol. Chemistry **180**, 249 (1949). E. MÜLLER, Würzburg

Zur Verbesserung des Nachweises von Meprobamaten auf Papierchromatogrammen geben J. L. EMMERSON und T. S. MIYA[1] nachstehende Methode an. Das nach der Laufzeit an der Luft getrocknete Chromatogramm wird 15 min in eine Chlorgasatmosphäre gebracht und anschließend mit einer wäßrigen Fluoresceinlösung (1:10000) besprüht. Im UV-Licht erscheinen dann die Meprobamatflecke dunkelpurpur auf fluorescierendem Untergrund. 3—5 μg lassen sich noch erkennen. Die Chromatogramme sind mindestens 2 Monate haltbar, erst nach 6 Monaten wurde eine Schwächung festgestellt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2104 (1959). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA). B. ROSSMANN

Adrenalin und Novocain trennen S. BRUNO und E. ARBORE[1] papierchromatographisch absteigend auf Whatman-Papier Nr. 1. Das Lösungsmittel besteht aus 95 Teilen n-Butanol/2 n Essigsäure (400:115) und 5 Teilen Äthylenglykol. Die R_f-Werte sind: Adrenalin 0,25, Novocain 0,56. Entwickelt wird mit Joddampf. Novocain wird nach dem Diazotieren und Kuppeln mit N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin-dihydrochlorid colorimetrisch bei 545 nm gemessen. Adrenalin wird nach Extraktion mit

0,01 n Salzsäure mit einer 5%igen Lösung von Natriumcyanid, 2 ml Ammoniak (D 0,88) und einer Lösung von Arsenwolframsäure versetzt. Nach 15 min wird der Adrenalingehalt mit Hilfe einer vorher aufgestellten Eichkurve colorimetrisch bestimmt.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **35**, 1108—1111 (1959). Univ. Bari (Italien).
E. Bayer

Ein Verfahren zur papierchromatographischen Bestimmung der im Saccharin enthaltenen Verunreinigungen o- und p-Sulfamidobenzoesäure, o- und p-Toluolsulfamid gibt J. Franc[1] an. Vor der Chromatographie wird nitriert. Die Nitrierung wird so gelenkt, daß nur die Begleitprodukte, hingegen nicht das Saccharin, nitriert werden: 1 g technisches Saccharin wird 15 min bei 0° C mit 2 ml eines Gemisches von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (2:1) nitriert, dann in kleinen Anteilen mit 5 ml Wasser und schließlich 3 ml Pyridin versetzt. Chromatographiert wird absteigend mit n-Butanol-Pyridin-Wasser (5:3:3) auf Whatman-Papier Nr. 4. Die Kenntlichmachung der Flecken erfolgt mit Ehrlichs Reagens nach der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid. — Sofern im Saccharin nur o- und p-Toluolsulfamid oder nur p-Sulfamidobenzoesäure anwesend sind, kann die Verunreinigung polarographisch bestimmt werden: Das nitrierte Produkt wird mit 5 ml Wasser verdünnt und mit Britton-Robinson-Puffer von p_H 1,8, der mit Wasser 1:1 verdünnt worden ist, auf 50 ml aufgefüllt. Danach wird polarographiert und aus der Stufenhöhe auf den Gehalt an der Verbindung geschlossen. — In der Arbeit wird eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten zwischen Wanderungsgeschwindigkeit, der elektrophoretischen Beweglichkeit und der chemischen Konstitution der untersuchten Substanzen erschlossen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3881—3886 (1959). Forschungsinst. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). E. Bayer

Alkaloide. *Den spektrophotometrischen Nachweis von Alkaloiden als Tetraphenyloborate im Mikrobereich* führen J.-A. Gautier, J. Renault und J. Rabiant[1] durch. Die Alkaloide werden mit Wittigschem Reagens[2] gefällt und in Acetonitril (10^{-4} m) gelöst. Von der Lösung wird das UV-Spektrum zwischen 250 und 300 nm aufgenommen. Die Spektren von *Atropin, Genatropin, Pilocarpin, Scopolamin, Spartein, Cocain, Codein, Codethylin, Morphin, Pholcodin, Strychnin, Boldin, Brucin, Eserin, Geneserin, Papaverin* und *Procain* sind angegeben.

[1] Ann. pharmac. franç. **17**, 401—408 (1959). Fac. Pharm., Paris (Frankreich). — [2] Flaschka, H., u. Mitarb.: diese Z. **138**, 161, 241 (1953); **144**, 415 (1955); Angew. Chem. **65**, 258 (1953); Arzneimittelforsch. **4**, 38 (1954); vgl. diese Z. **144**, 314 (1955).
Ursula Baumann

Y. Ichimura[1] untersucht die *Fluorescenz von Cotarninchlorid* und stellt fest, daß die Intensität der starken grünlich-weißen Fluorescenz in gewissen Grenzen proportional der Konzentration ist. Hierdurch wird eine fluorometrische Bestimmung von Cotarninchlorid möglich.

[1] Jap. Analyst **8**, 557—561 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Hyg. Labs. (Japan). E. Bayer

Chromatographische Untersuchung von Berberinpräparaten. E. Pawełczyk, J. Pawlaczyk, A. Smoczkiewiczowa und F. Adamanis[1] haben ein aus der Berberitzewurzel (Berberis vulgaris L.) gewonnenes einheimisches Berberinpräparat (FP Sulfat 262° C) papierchromatographisch und spektrophotometrisch untersucht; als Vergleichssubstanz hat ein Berberin-Präparat der Firma Merck (FP Sulfat 259° C) gedient. — Die Lösungen beider Alkaloidpräparate wurden auf Rundfilter (Whatman-

Papier Nr. 4) aufgebracht und mit dem Gemisch n-Butanol-Essigsäure (1:1) als mobile Phase chromatographiert. Die Lokalisierung der Flecken geschah durch Beobachtung im UV-Licht oder durch Besprühen mit Dragendorffschem Reagens. Bei beiden untersuchten Präparaten ergaben sich je drei Flecken mit den R_f-Werten 0,96, 0,32 und 0,00 (Startpunkt). Der Rundfleck von R_f 0,96 fluoresciert im UV-Licht orangegelb, die beiden übrigen Flecken (R_f 0,32 und 0,00) fluorescieren grüngelb. Der Fleck von R_f 0,96 kann mit Eisessig völlig eluiert werden, während die zwei übrigen in dieser Säure unlöslich sind. — Nach den spektrophotometrischen Untersuchungen besitzen beide Berberinpräparate in Eisessiglösung zwei Maxima der Lichtabsorption (bei 265 und 345 mμ). — Die durchgeführten Versuche zeigen, daß die beiden untersuchten Alkaloidpräparate in gleicher Weise chromatographisch uneinheitlich sind.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 265—268 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad., Poznań (Polen). M. Hřivnáč

Antibiotica. *Eine Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung des Antibioticums Psicofuranin* gibt A. A. Forist[1] an. Durch Reduktion des Monosaccharides Psicose, des einen Bausteines des Nucleosides Psicofuranin, mit Natriumborhydrid kann die Störung ausgeschaltet werden, die dieses durch Hydrolyse frei gewordene Saccharid bei der Bestimmung mit Diphenylamin verursachen würde. — *Ausführung.* In einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man 1 ml Probe, die 20—400 μg Psicofuranin enthält, setzt 2 ml frisch bereitete Natriumborhydridreagenslösung (siehe unten) hinzu, mischt und läßt 30 min stehen. Überschüssiges Borhydrid zerstört man durch tropfenweise Zugabe von 2 ml 2 n Salzsäure. Nach Zusatz von 10 ml Diphenylaminreagenslösung (siehe unten) mischt man sorgfältig. Den Ansatz gibt man in ein Glasstöpselreagensglas und beläßt für 1 Std im siedenden Wasserbad. Man kühlt die Probe schnell auf Raumtemperatur und mißt die Extinktion bei 630 nm gegen einen Reagensblindansatz. Den Wert entnimmt man einer Eichkurve bekannter Psicofuraninkonzentrationen, die wie oben behandelt werden. Für den oben angegebenen Bereich ist die Kurve linear, und die Extinktion/Mikrogramm Psicofuranin/Milliliter beträgt etwa 0,0025. In Standardansätzen findet man 99,6 $\pm$ 2,5% wieder, bei Anwesenheit von 3,3—35% Psicose 100,4 $\pm$ 2,0%. — *Borhydridreagens.* In 0,1 n Natronlauge löst man kurz vor Gebrauch 50 mg Natriumborhydrid/Milliliter. — *Diphenylaminreagens.* 10 g Diphenylamin löst man in 500 ml Eisessig und füllt mit konz. Salzsäure zu 1 l auf. Das Reagens ist einige Wochen haltbar.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1767—1768 (1959). The Upjohn Co., Kalamasoo, Mich. (USA). E. Müller, Würzburg

4. Analyse von biologischem Material

Die Ergebnisse einer flammenphotometrischen Kalium-, Natrium- und Calciumbestimmung in eiweißreichen Flüssigkeiten teilen W. Diemair und C. Gundermann[1] mit. Die Verff. arbeiten mit einem Flammenphotometer Modell 5/56 von B. Lange. Zur Herstellung von Eichproben werden 249,7 mg Calciumcarbonat in Chlorid übergeführt und zusammen mit 381,7 mg Kalium- und 8388 mg Natriumchlorid sowie 100 mg $(NH_4)_2HPO_4$ in 1 l Wasser aufgelöst. Diese Lösung wird 1:10 verdünnt, wobei unter gleichzeitiger Zugabe von Alkohol eine 50%ige alkoholische Lösung eingestellt wird. Für die Natriumeichprobe werden 1,0167 g Natriumchlorid in 1 l Wasser gelöst und 1:10 verdünnt. Die Eichkurven sind wiedergegeben. Außerdem werden die Meßwerte einer Testlösung mitgeteilt, wobei zur Messung von Kalium und Calcium 2 ml Serum in einer

Verdünnung 1:50 und zur Natriumbestimmung 1 ml in einer Verdünnung 1:100 genommen worden sind. Die Verff. geben folgende Reproduzierbarkeiten an: Kalium $\pm$ 2,2%, Calcium $\pm$ 5,0% und Natrium $\pm$ 4,0% relativ.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **111**, 23—25 (1959). Univ. Frankfurt/Main. F. ROSENDAHL

SH-Gruppen in Hauthomogenaten bestimmen A. MONTAGNANI, P. SANTOIANNI und F. DI IESO[1] *mercurimetrisch* mit rotierender Pt-Elektrode nach einer Modifikation der von I. M. KOLTHOFF, W. STRICKS und L. MORREN[2] angegebenen Methode. — *Ausführung. Kaninchenepidermis*, mittels eines Dermotoms 5 Tage nach Depilation abgetragen, wird nach Abwägen in einem gekühlten Mörser fein zerrieben und mit einer $1{,}5 \times 10^{-2}$ m Na-Äthylendiamintetraacetatlösung (10 ml/100 mg Frischgewebe) versetzt. Man homogenisiert und zentrifugiert. Die gesamte Vorbereitung findet bei 0° C statt. In der einen Hälfte der Überstandsflüssigkeit bestimmt man die Gesamtmenge der SH-Gruppen, die zweite enteiweißt man durch Zugabe des gleichen Volumens an 2,5%iger Sulfosalicylsäure und ermittelt die Nichteiweiß-SH-Gruppen. Zur Titration pipettiert man 0,2 ml des Extraktes (2 mg Frischgewebe entsprechend) in einen Becher mit 30 ml einer Lösung, die 0,01 m an NaH_2PO_4, 0,08 m an Na_2HPO_4 und 0,5 m an KCl (p_H 7,3) ist. Man taucht in die Lösung die Indicatorelektrode aus einem rotierenden Pt-Draht und den einen Schenkel der Agar-KCl-Brücke, die mit dem anderen mit der Bezugselektrode (gesätt. Kalomelelektrode) verbunden ist. Die Titration führt man nach 10 min bei einem Potential von 0,1 V mit 10^{-3} m Quecksilber(II)-chloridlösung aus, die in Intervallen von 1 min aus einer Mikrobürette zugefügt wird. Luftsauerstoff stört die Bestimmung nicht. — Die Abweichungen der an einer Probe erhaltenen Werte betragen $\pm$2%, der mittlere Fehler aller an 4 Kaninchen bestimmten SH-Gehalte beträgt $\pm$7%.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **35**, 903—905 (1959). Univ. Neapel (Italien). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 366 (1954); vgl. diese Z. **146**, 303 (1955). H. FREYTAG

Zur quantitativen Auswertung der bei der Elektrophorese von Blutserum erhaltenen Proteinogramme hat J. KOWALCZYK[1] 3 Methoden verglichen, nämlich 1. die Elution der ganzen Flecken, die zu einer Fraktion gehören mit anschließender Photometrie der Farblösung, 2. die getrennte Elution und Messung der in Streifen geschnittenen Flecken, Konstruktion der Absorptionskurven und Planimetrieren der unter diesen liegenden Flächen, 3. die direkte Absorptionsmessung der Farbflecken auf dem Papier und Planimetrieren der erhaltenen Kurven. Die Herstellung der Elektropherogramme erfolgte auf Whatman-Papier Nr. 1, das mit Borat-Veronalpuffer von p_H 8,8 und einer Ionenstärke von 0,09 getränkt worden war, mit 9,3 V/cm Spannung (0,4 Milliamp./cm) bei einer Anfangstemperatur von 18° C in der Kammer und einer Laufzeit von 4—5 Std. Die Streifen wurden mit Bromphenolblau, Amidoschwarz 10 B oder Azocarmin entwickelt. Der letzte Farbstoff erwies sich als der geeignetste, weil die mit Albumin und γ-Globulin erhaltenen Farbintensitäten dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorchen. Das Verfahren des Ausschneidens der ganzen Fraktionen, ihre Elution und die Photometrie des Farbstoffs in der Lösung lieferte die am besten reproduzierbaren Ergebnisse, ohne besondere Einrichtungen zu erfordern. Die Untersuchungen beziehen sich nur auf die Proteine des normalen Blutserums und nicht auf pathologische Sera, die besondere Bearbeitung erfordern.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 589—602 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad. Gdańsk (Danzig). H. FREYTAG